# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

---

*QUATRIÈME SÉRIE.*

1873.

---

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

---

**QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXVIII.**

---

PARIS,

LIBRAIRIE DE G. MASSON,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

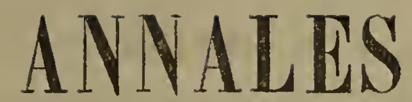
---

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

QUAI DES AUGUSTINS, 55.

---

1873



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR

# LES SPECTRES DES MÉTALLOÏDES,

PAR M. GEORGES SALET,

Docteur ès Sciences.

## INTRODUCTION.

Les spectres des métalloïdes ont donné lieu à beaucoup moins de travaux que ceux des métaux : il suffit de jeter un coup d'œil sur la liste déjà fort étendue des Mémoires relatifs à l'analyse spectrale pour s'en convaincre. Leur étude est-elle donc entourée de difficultés particulières ou dénuée d'intérêt? Nous ne le pensons pas; mais les méthodes expérimentales dont elle exige l'emploi sont loin d'avoir la généralité de celles usitées dans le cas des métaux. Cette circonstance s'explique à son tour par la diversité des propriétés des métalloïdes, diversité telle que les éléments métalliques, malgré leur nombre relativement grand, sont loin d'en offrir une semblable. Un seul exemple fera comprendre notre pensée. Pour obtenir les spectres des métaux, il suffit de faire éclater l'étincelle d'une bobine d'induction entre deux pôles façonnés avec l'une quelconque de ces substances et d'analyser la lumière de l'étincelle par le prisme. Le procédé est absolument général. Il faudra le modifier au contraire, et de bien des façons, quand on étudiera le spectre des éléments non

métalliques, c'est-à-dire de corps dont les uns sont conducteurs, les autres isolants, les uns solides ou liquides, les autres gazeux et présentant, même lorsqu'ils sont tous réduits à l'état de gaz, les plus grandes différences de conductibilité selon la température et la pression. On remarquera en outre que les changements apportés dans les conditions de l'expérience en amènent d'autres dans l'image spectrale elle-même. Il y a donc un certain intérêt à varier autant que possible ces conditions, et une absolue nécessité de les préciser, aussi bien dans l'intérêt de la théorie physique qu'on pourra faire un jour des phénomènes spectraux, que dans celui de l'analyse chimique elle-même; car l'emploi du spectroscope ne doit pas sans doute demeurer indéfiniment restreint à la recherche des terres et des alcalis. Toutes ces considérations et d'autres analogues nous ont engagé à étudier les métalloïdes au point de vue de leur spectre. Dans le cours de notre travail, nous avons trouvé quelques résultats nouveaux et plusieurs dispositifs expérimentaux qui permettront sans doute d'élucider des questions importantes et de caractériser avec précision certains éléments non métalliques. C'est le résumé de ces recherches, dont il a paru des extraits dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* et dans le *Bulletin de la Société chimique* (1), qu'on trouvera plus loin, après quelques mots indispensables d'historique.

---

(1) *Sur la recherche du soufre par le spectroscope.* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVIII, p. 440.) — *Sur les spectres du soufre.* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 559.) — *Sur les spectres du sélénium et du tellure.* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 742.) — *Sur les spectres de l'étain et de ses composés.* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 862.) — *Sur le spectre du phosphore et des composés du silicium.* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 1056.) — *Sur le spectre d'absorption de la vapeur de soufre.* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 865.) — *Sur la lumière émise par la vapeur d'iode.* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 1249.) — *Sur le spectre*

## HISTORIQUE.

Le premier spectre discontinu paraît avoir été vu par Thomas Melvill ([1]), lequel regarda diverses flammes colorées à travers un prisme. Ce physicien limitait la portion visible de la source lumineuse, à l'aide d'une carte percée d'un trou. Il remarqua un éclat extraordinaire dans la région jaune du spectre produit par la flamme de l'alcool chargé de sel ou de nitre. Il attribua cet éclat à la prédominance d'une radiation monochromatique jaune, car, ajoute-t-il, les bords de l'image jaune du diaphragme sont parfaitement nets, ainsi que les contours des objets éclairés par la flamme. Il observa aussi que les autres couleurs, le vert par exemple, existent à peine dans la flamme de l'alcool salé, mais qu'elles sont un peu plus vives dans la flamme de l'alcool contenant du salpêtre (réaction du potassium).

Cinquante ans après, Wollaston ([2]) découvrit les raies noires du spectre solaire, si bien étudiées depuis par Fraunhofer; il examina à travers une fente, et à l'aide du prisme, la partie inférieure de la flamme d'une chandelle, et obtint cinq images de la fente, c'est-à-dire un spectre discontinu. Le spectre du *carbone* constitue donc le premier spectre de métalloïde connu; Wollaston en signala un second tout différent, celui de l'*air atmosphérique*,

---

*primaire de l'iode.* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 76.) — *Sur la recherche du soufre.* (*Bulletin de la Société chimique*, t. XI, p. 303.) — *Sur un dispositif particulier à cette recherche.* (*Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 289.) — *Sur la flamme de l'hydrogène et la réaction spectroscopique du soufre.* (*Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 182. — *Recherches spectroscopiques.* (*Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 195.)

([1]) *Observations on Light and Colours*, by Thomas Melvill, dans une Revue d'Édimbourg : *Physical and litterary Essays;* 1752, t. II.

([2]) *Method of examining refractive and dispersive Powers*, by W. Hyde Wollaston. (*Philosophical Transactions;* juin 1802.)

qu'il obtenait en regardant à travers un prisme le trait brillant de l'étincelle électrique. Il ne fit d'ailleurs aucune supposition sur l'origine de ces raies lumineuses, pas plus que sur celle des raies noires du spectre solaire. Fraunhofer (¹) décrivit de nouveau, peu de temps après, le spectre des flammes hydrocarbonées et celui de l'étincelle électrique, mais il le fit avec une précision bien inférieure à celle qu'il déploya dans son admirable travail sur les raies noires solaires et stellaires.

Sir Charles Wheatstone (²) fit voir en 1835 que les spectres des étincelles électriques tirées des différents métaux sont différents; qu'ils sont caractéristiques pour chaque métal, et qu'ils sont identiques quand on fait éclater l'étincelle dans l'air, dans le vide ou dans l'hydrogène. Ce résultat est contraire à celui qu'on obtient avec l'électricité de forte tension et de faible quantité, mais il est absolument vrai quand il s'agit de l'arc électrique par exemple. Wheatstone n'obtint donc pas de spectres de métalloïde.

Quelque temps après la découverte des spectres d'absorption, par Sir D. Brewster (³), un professeur de Cambridge, W. Hallows Miller (⁴), signala le spectre d'absorption de l'*iode* et du *brome* en vapeur; ces spectres furent décrits à nouveau et dessinés par W. Allen Miller (⁵) en 1845.

---

(¹) *Détermination de la force réfringente et dispersion de différents verres*, par Joseph Fraunhofer, *Denkschriften der Münchener Akademie*; 1814-1815.

(²) *On the prismatic decomposition of the electric, voltaic and electromagnetic sparks*, by Sir Charles Wheatstone. Lecture à la session de Dublin de l'Association britannique; *Chemical News*, t. III, p. 198.

(³) *On the lines produced by earth's atmosphere and by the action of nitrous gas*, by Sir David Brewster; Édimbourg, *Transactions of the Royal Society*, t. XII; 1834.

(⁴) *On the absorption bands of nitrous acid gas*, etc., by W.-H. Miller. *Philosophical Magazine*, 3e série, t. II; 1833.

(⁵) *Experiments and observations on some cases of lines in the prismatic spectrum produced by the passage of light through coloured vapours and*

Selon ce dernier, les raies de ces deux corps sont équidistantes et se correspondent parfaitement.

A. Masson ([1]) dessina avec soin un grand nombre de spectres obtenus en analysant la lumière de l'étincelle électrique à l'aide d'un véritable spectroscope, et il signala plusieurs raies communes à tous les métaux. Ce sont les quatre raies les plus vives du spectre de l'*air humide*. Il ne formula pas cette opinion ; au contraire, après avoir répété ses expériences dans l'*hydrogène* et avoir remarqué dans ce cas la présence d'une raie diffuse bleu verdâtre, *caractéristique de* l'*hydrogène*, il n'hésite pas à conclure que les raies du spectre de l'étincelle sont indépendantes de la nature du milieu gazeux et de sa pression.

En reprenant ces expériences, le physicien suédois Angström ([2]) fit voir que les spectres de Masson étaient une superposition de ceux des métaux et des gaz en présence; il remarqua que le milieu de l'étincelle donne presque uniquement les raies gazeuses, tandis que les portions voisines des électrodes fournissent spécialement les raies métalliques. Ce sont ces dernières qu'on obtient avec des étincelles courtes et provenant de l'électricité de quantité, ou enfin avec l'arc électrique. Le Mémoire d'Angström est une œuvre capitale ; on y trouve dessinés, outre les spectres métalliques, ceux de l'*azote*, de l'*oxygène*, de l'*hydrogène*, et de l'*acide carbonique*. L'explication des spectres d'absorption y est formulée fort nettement, et déduite de ce principe d'Euler *qu'un corps absorbe la série d'oscillations qu'il peut lui-même produire.* »

---

*gases and from certain coloured flames*, by William Allen Miller. (*Philosophical Magazine,* 3e série, t. XXVII.

([1]) *Études de photométrie électrique*, par M. A. Masson. (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXXI; 1851 ; et XLV ; 1855.)

([2]) *Recherches optiques*, par A.-J. Angström (*Poggendorff's Annalen*, t. XCIV, p. 141, et *Philosophical Magazine,* 3e série, t. IX, p. 327.)

En 1856, William Swan [1] publia un autre Mémoire important. Il étudia avec le spectroscope la flamme bleue des *composés hydrocarbonés*, celle qu'on trouve à la base d'un jet de gaz allumé et dans le dard du chalumeau, celle enfin dont Wollaston et Fraunhofer avaient déjà analysé la lumière. Sans faire avancer beaucoup la question même du spectre des flammes hydrocarbonées, sinon en prouvant qu'on peut l'obtenir en faisant brûler les corps organiques les plus divers, il signala le premier les sels de soude comme étant la source de la lumière jaune monochromatique de la plupart des flammes, et il établit que $\frac{1}{1000000}$ de grain de sel marin suffit pour teindre l'enveloppe extérieure de la flamme de Bunsen en une couleur jaune, fournissant la raie caractéristique du sodium.

Deux ans après, H.-W. Dove [2] étudia avec le prisme la lumière produite par l'électricité dans les tubes de Geissler, c'est-à-dire dans des vaisseaux de formes variées, permettant de faire facilement l'expérience de l'œuf électrique avec divers gaz sous de faibles pressions. Il décrivit brièvement les spectres ombrés fournis par l'air raréfié, et il vit qu'ils différaient selon qu'on examinait la lumière bleue du pôle négatif ou la lumière pourpre du pôle positif.

Le physicien hollandais Van der Willigen [3] observa en 1859 les spectres des étincelles d'induction éclatant dans différents gaz et à diverses pressions. Il établit que le spectre du trait de feu, surtout si celui-ci est un peu long, est presque uniquement celui du gaz interposé ; qu'à de faibles pressions, les gaînes et aigrettes lumineuses entourant les électrodes peuvent donner des spectres de bandes tout à fait différents des spectres de lignes produits par le

---

(1) *On the prismatic spectra of the flames of compounds of carbon and hydrogen*, by William Swan. (*Transaction of the Royal Society of Edimburgh*, t. XXI.

(2) *Monatsberichte der Berliner Akademie*; février 1859.

(3) *Poggendorff's Annalen*, t. CVI et CVII ; 1859.

trait de feu. Il décrivit les images spectrales correspondant aux diverses décharges dans l'*air*, dans l'*hydrogène*, l'*oxygène*, le *chlore* et l'*acide carbonique*.

La même année, Jules Plücker [1], de Bonn, soumit à l'examen spectroscopique la lumière de tubes de Geissler, présentant une forme analogue à celle figurée dans la *Pl. I* (n° 1). Il plaçait devant la fente du spectroscope la portion étranglée de ces tubes, et celle-ci s'illuminait de couleurs parfois fort belles, lorsqu'on faisait passer dans le tube les décharges de l'appareil de Ruhmkorff. Il reprit ensuite ses expériences avec M. Hittorf [2] et publia en 1864 un Mémoire considérable dont voici le résumé : « Les gaz ou vapeurs simples peuvent donner dans les tubes de Geissler plusieurs spectres, suivant leur tension et celle de l'électricité; les spectres correspondant à une faible tension électrique et à une basse température sont généralement composés de bandes lumineuses ombrées d'un côté et dans lesquelles un fort grossissement permet d'apercevoir de fines raies noires : ce sont les spectres primaires. Les autres se composent de lignes brillantes qui, lorsque la tension électrique est très-forte, s'élargissent et deviennent nébuleuses, mais sans prendre le caractère de bandes primaires. L'*azote* donne un spectre secondaire et un spectre primaire, et encore peut-on, selon le mode opératoire, développer à volonté le côté réfrangible ou l'extrémité rouge de ce dernier. Le *soufre* et le *sélénium* donnent aussi des spectres différents. L'*hydrogène* paraît donner aussi deux

---

(1) *Spectra der elektrischen Lichtströmungen*. (*Poggendorff's Annalen*, t. CIV.) — *Ueber die Spectra der verschieden Gase, wenn durch dieselben bei starker Verdünnung die elektrische Entladung hindurchgeht*. (*Poggendorff's Annalen*, t. CV.) — *Ueber die Constitution der elektrischen Spectra von verschiedenen Gasen und Dämpfen*, par J. Plücker. (*Poggendorff's Annalen*, t. CVII.)

(2) *On the spectra of ignited gases and vapours, with especial regard to the differents spectra of the same elementary gaseous substances*, by J. Plücker and J.-W. Hittorff. (*Philosophical Transactions*; 1865.)

spectres. » On trouve figurés dans le Mémoire de Plücker et Hittorf les spectres secondaires des éléments métalloïdes suivants: *azote*, *oxygène*, *soufre*, *sélénium*, *chlore*, *brome*, *iode*, *phosphore*, et les spectres primaires de l'*azote*, du *soufre* et du *carbone*.

Tous les savants qui se sont occupés de spectres métalliques, Kirchhoff, Huggins, Angström, etc., ont été forcés de cataloguer avec soin les raies de l'*air*. Huggins seul a séparé les raies de l'*oxygène* de celles de l'*azote*, et a déterminé ainsi les spectres secondaires de ceux de ces deux corps; les dessins d'Huggins concordent assez bien avec ceux de Plücker ([1]).

A partir de 1860, il n'y a presque pas une année qui ne soit marquée par un nouveau travail d'analyse spectrale. Il faut en chercher la cause dans la publication du grand travail de Bunsen et de Kirchhoff, et surtout dans la découverte du rubidium et du cæsium, qui vint affirmer à la fois la délicatesse et la fécondité de la méthode spectroscopique. En ce qui concerne les métalloïdes, on trouve en 1862 un Mémoire d'Attfield ([2]), attribuant les raies du spectre des flammes hydrocarbonées au *charbon* lui-même; deux autres de Séguin ([3]), lequel examina à l'aide d'un prisme l'étincelle électrique éclatant dans l'hydrogène chargé de vapeurs de *soufre* ou de *phosphore* et dans les vapeurs de *fluorure de silicium* et de *fluorure de bore*; les spectres de lignes obtenus ainsi sont décrits brièvement.

Roscoe ([4]) signala bientôt après le spectre de la flamme

---

([1]) *On the spectra of some of the chemical Elements*, by William Huggins. (*Philosophical Transactions*; 1864.)

([2]) *On the carbon spectrum*, by Attfield. (*Philosoph. Transact.*; 1862.)

([3]) *Sur les spectres du soufre et du phosphore*, par M. Séguin. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIII; 1862.) — *Sur les spectres des fluorures de silicium et de bore*. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIV.)

([4]) *Proceedings of the Manchester literary and philosophical Society* for February 1863.

du convertisseur Bessemer, dans lequel il pensa reconnaître des raies dues au *carbone*. Daniel [1] provoqua la décharge des bobines d'induction dans des liquides carbonés et dans les gaz; il obtint ainsi, outre les spectres métalliques, ceux du *carbone*, de l'*hydrogène*, et en général ceux du milieu interposé.

L'année suivante paraissent à la fois le travail de Plücker et de Hittorf, que nous avons cité; ceux de Dibbits, de Christofle et Beilstein et de Mülder sur les spectres de certaines flammes; enfin celui de A. Mitscherlich sur divers points d'analyse spectrale. Dibbits [2] constata la continuité du spectre de la flamme de l'*hydrogène* brûlant dans l'oxygène ou dans le chlore, et de celle de l'*oxyde de carbone* brûlant dans l'oxygène. Christofle et Beilstein [3] analysèrent la lumière de la flamme verte de l'hydrogène chargé de vapeur de *phosphore*, et Mülder [4] celle des flammes contenant du *soufre* et du *sélénium*. A. Mitscherlich [5], qui découvrit les spectres des composés métalliques, observa en même temps ceux de quelques métalloïdes : par exemple, le spectre électrique primaire du *soufre*, ceux de la flamme de l'*iode*, du *phosphore*, du *sélénium* et du *tellure*, enfin ceux du *carbone* et des composés métalloïdiques : *cyanogène*, *ammoniaque*, *fluorure de silicium*, *acide fluorhydrique*, *fluorure de bore*, etc.

A. Morren [6] étudia avec un grand soin le spectre du *carbone*, qu'il produisit soit par la combustion d'un hydrogène carboné ou du cyanogène dans l'oxygène, soit à

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIII; 1863.
(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXII; 1864.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. III; 1864.
(4) *Journal für pracktische Chemie*, t. XCI; 1864.
(5) *Ueber die Spectren der Verbindungen und der einfachen Körper*, par Alexandre Mitscherlich. (*Poggendorff's Annalen*; 1864.)
(6) *De la flamme de quelques gaz carburés et en particulier de celle de l'acétylène et du cyanogène*, par A. Morren. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. III; 1865.)

l'aide de l'étincelle éclatant dans ces mêmes gaz, dans la vapeur du sulfure de carbone, etc. Il publia un dessin où sont figurés les ombrés lumineux et les bandes noires qui caractérisent ce beau spectre.

Lielegg ([1]) reprit le même sujet en 1868, mais il n'arriva à aucun résultat nouveau; il étudia aussi la flamme du convertisseur Bessemer dont Roscoe avait découvert le spectre. Presque en même temps, Wüllner ([2]) ajouta de nouveaux faits à l'appui de l'opinion de Plücker sur les spectres multiples; mais nous verrons tout à l'heure que ces faits ne doivent pas tous rester dans la science. Il décrivit trois spectres de l'*hydrogène*, plusieurs spectres de l'*oxygène*, etc. Sur cette importante question des spectres multiples, un physicien anglais, W. Marshall Watts ([3]), apporta des vues analogues à celles de Wüllner. Il décrivit quatre spectres du *carbone*.

MM. Berthelot et Richard ([4]) étudièrent le spectre de l'étincelle dans un mélange gazeux au sein duquel l'*acétylène* se maintenait en une proportion constante; ils attribuèrent une portion des bandes observées à ce composé. Morren ([5]) découvrit, la même année, le spectre d'absorption du *chlore*, et MM. Frankland et Lockyer ([6]) s'attachèrent à définir les modifications que présentent les spectres de l'*hydrogène* et de l'*azote*, lorsqu'on diminue l'éclat de l'étincelle ou que l'on fait varier la densité des gaz. Bientôt après, M. Dubrunfaut ([7]) chercha à expliquer la

---

([1]) *K. Akademie der Wissenschaften zu Wien;* avril 1863.

([2]) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXV et t. CXXXVII; 1868.

([3]) *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XXXVIII; 1869.

([4]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII; 1869.

([5]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVIII; 1869.

([6]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVIII; 1869.

([7]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX; 1869.

multiplicité des spectres admis par Wüllner, par la présence de certaines impuretés; mais celles qu'il signala sont mal choisies pour venir à l'appui de sa thèse, ainsi que M. Wüllner [1] le fit remarquer l'année suivante. M. Lecoq de Boisbaudran [2] précisa les différences qu'on remarque entre le spectre de l'auréole, ceux des gaînes lumineuses et celui du trait de feu dans l'étincelle d'induction éclatant dans l'*air*. Il prouva qu'on peut empêcher le trait de feu de se produire, sous de fortes pressions, en rapprochant les électrodes; dans ces conditions, le spectre de lignes ou de deuxième ordre n'apparaît pas. Le P. Secchi [3] obtint dans un même tube de Geissler, contenant de l'air, le spectre de lignes ou celui de bandes, selon le diamètre du tube et la tension de l'électricité. M. Thalén [4] étudia le spectre d'absorption de la vapeur d'iode; il y trouva une remarquable régularité dans les dispositions des bandes, qui semblent former plusieurs séries entremêlées, obéissant à des lois presque identiques.

M. Angström [5] publia en 1871 une critique très-savante du travail de Wüllner sur les spectres multiples : selon lui, l'hydrogène ne donne qu'un spectre, celui composé des quatre lignes lumineuses susceptibles de s'élargir à une température très-élevée; les autres spectres sont dus à l'*acétylène* ou au *soufre*. On verra bientôt que ces conclusions sont tout à fait justifiées. De même les spectres supplémentaires de l'oxygène sont dus à l'*oxyde de carbone* et au *chlore*. Le même physicien ajoute en note dans sa

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX; 1870.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX; 1869; et t. LXX; 1870.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX; 1870.

(4) *Spectre d'absorption de la vapeur d'iode*. Upsal; 1869.

(5) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII; 1871.

Communication que, « dans sa conviction, les bandes cannelées, c'est-à-dire les spectres de premier ordre de Plücker, ne se rencontrent jamais dans le spectre d'un gaz simple. » Cette conclusion nous a paru un peu trop générale, ainsi que nous l'écrivions quelque temps après ([1]).

Dans ces derniers temps, MM. Troost et Hautefeuille et M. A. Ditte ([2]) ont fait un travail d'ensemble sur tous les spectres de lignes des *métalloïdes*. Ils ont opéré avec la décharge disruptive d'une bobine additionnée d'un condensateur, et se sont attachés à observer le spectre le plus étendu possible, en y signalant les portions où les raies sont les plus nombreuses et les plus vives. La perfection de leur instrument et la disposition particulière de leur vue leur ont permis de noter des raies bien au delà de la portion dont on peut prendre des épreuves photographiques. Ils ont tiré cette conclusion de leurs observations, « que dans chaque famille des métalloïdes il y a un même nombre de maxima lumineux, lesquels se déplacent, comme tout l'ensemble du spectre, du rouge vers l'ultra-violet, quand on passe des éléments les plus électro-négatifs aux corps voisins des métaux. » Enfin, plus récemment encore, M. Gernez ([3]), dans le cours d'un travail sur les spectres d'absorption, a signalé ceux du *chlore*, du *soufre*, du *sélénium*, du *tellure* et d'un certain nombre de composés des métalloïdes.

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII; 1871.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII; 1871.

([3]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV; 1872.

## DIVISIONS DU MÉMOIRE.

Nous étudierons successivement chacune des familles des métalloïdes, telles qu'elles ont été constituées par M. Dumas. Nous adopterons dans la description des spectres l'ordre suivant : spectres produits par l'électricité à haute tension, à faible tension; spectres d'absorption; spectres dans les flammes.

## SPECTRES DES MÉTALLOÏDES.

*Hydrogène.* — Le spectre électrique de l'hydrogène a été découvert par Angström. Ce savant opérait à la pression ordinaire; dans ces conditions, il est extrêmement facile d'avoir le spectre du gaz pur, mais l'étincelle échauffe celui-ci de telle sorte que les lignes sont nuageuses et élargies, surtout les raies $H_\beta$ et $H_\gamma$ (*Pl. II, fig.* 2). Ce n'est que dans ces derniers temps qu'on a ajouté aux trois raies figurées dans le Mémoire d'Angström une quatrième raie désignée par *h* dans le spectre de Fraunhofer et retrouvée comme les premières à l'état de raie lumineuse dans le spectre des protubérances solaires (Rayet). Plücker, en opérant avec un tube de Geissler, a obtenu des raies excessivement déliées, que l'on peut également élargir en se servant de l'électricité à haute tension ou simplement en rétrécissant la portion étranglée du tube lumineux (Secchi). Wüllner, Lockyer et Frankland ont fait d'autres expériences dans lesquelles la pression seule du gaz changeait. Ils ont vu les raies réfrangibles s'élargir au point de former un véritable spectre continu, lorsque la pression est suffisamment accrue.

Tous ces cas d'élargissement des raies peuvent être ramenés à un seul : celui où l'on soumet les molécules gazeuses à une décharge plus chaude (¹). De fait, nous avons

(¹) La chaleur dégagée par l'étincelle peut être considérée comme à peu

constaté qu'à la pression ordinaire, pression à laquelle, dans l'expérience de Wüllner, on obtient un spectre presque continu, et à laquelle Angström a produit le spectre figuré dans la *Pl. II*, on peut observer un spectre électrique de l'hydrogène où les raies F et G apparaissent comme presque linéaires. Il suffit pour cela d'employer une bobine d'in-

---

près égale à celle qui est produite par le passage de la décharge d'une batterie à travers un fil. On a déterminé cette quantité de chaleur expérimentalement, et on l'a trouvée égale à $n\,\frac{Q^2}{S}$; Q étant la quantité d'électricité accumulée sur la surface totale de l'appareil condensateur, et S cette surface. On peut calculer, d'après les principes de la Mécanique, le travail des forces électriques pendant la décharge, et l'on retombe sur une expression toute semblable, puisque ce travail est représenté par le produit de Q par ce qu'on appelle le *potentiel* de la batterie (Gauss), et que ce potentiel est proportionnel à $\frac{Q}{S}$. C'est à cette dernière quantité qu'on donne quelquefois le nom de *tension*. Nous n'adopterons pas ce mot, qui a reçu en électricité des significations assez différentes. Du reste, il en est de même du mot *potentiel;* car Clausius appelle ainsi, non pas la quantité $n\,\frac{Q}{S}$, mais le produit de ce facteur par Q. Il nous paraît inutile de donner un nom particulier à une expression qui représente mécaniquement l'*énergie* de la décharge, et qui mesure sa puissance mécanique ou calorifique, ou le travail qu'il a fallu dépenser pour la produire. Nous dirons donc que l'énergie d'une décharge est proportionnelle à $\frac{Q^2}{S}$.

Mais la distance explosive est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle à $\frac{Q}{S}$, c'est-à-dire au potentiel. Il s'ensuit que des étincelles de même longueur peuvent produire des quantités très-différentes de travail ou de chaleur, car la constance du quotient $\frac{Q}{S}$ ne fixe ni Q ni S, et $\frac{Q^2}{S}$ peut être grand sans que $\frac{Q}{S}$ le soit; il suffit pour cela que S soit très-grand. Les condensateurs à grandes surfaces donnent donc des étincelles courtes et des décharges très-énergiques, très-chaudes. C'est un fait reconnu par l'expérience.

Il importe de préciser l'influence de la chaleur de la décharge sur la température du corps traversé par l'étincelle. Suivant que la décharge sera instantanée ou prolongée, et l'étincelle grêle ou épaisse, la chaleur sera répartie sur un nombre moindre ou plus grand de molécules, et celles-ci s'échaufferont plus ou moins; de plus, une décharge prolongée pendant quelque temps échauffera les molécules gazeuses assez pour les rendre plus

duction à fil induit assez gros fonctionnant avec une pile relativement faible et de faire éclater l'étincelle à une distance qui n'excède pas une fraction de millimètre [1].

Sauf ces altérations dans l'aspect des lignes de l'hydrogène, ce gaz ne fournit qu'un spectre. Nous avons vérifié les conclusions tirées par M. Angström de la comparaison des spectres attribués à l'hydrogène avec ceux de l'acétylène et du soufre. La Chimie a prouvé que tous les corps carbonés donnent, en effet, de l'acétylène lorsqu'ils sont chauffés par l'étincelle au contact de l'hydrogène (Berthelot), et que, de plus, l'hydrogène réduit partiellement l'acide sulfurique employé pour dessécher les gaz, avec production d'acide sulfureux (Jacquelain). Nous avons pu, en nous mettant en garde contre ces impuretés signalées ainsi par leur spectre, obtenir le spectre ordinaire de l'hydrogène dans les tubes à gaz raréfié, sous des pressions où M. Wüllner admet que

---

conductrices et moins faciles à échauffer par les décharges suivantes. Les *auréoles* qui durent un temps appréciable, et qui sont si développées quand on emploie la bobine d'induction, seront donc le siége d'une température moins élevée que les *traits de feu* de la machine de Holtz, bien qu'il puisse y avoir plus d'*énergie*, c'est-à-dire plus de chaleur dégagée dans l'*auréole* que dans le *trait de feu*. L'expérience montre en effet que les appareils où éclatent les étincelles d'induction s'échauffent bien plus que ceux où l'on provoque les décharges d'une machine de Holtz, tandis que l'on observe dans les auréoles des spectres de corps composés que l'étincelle linéaire réduit à leurs éléments.

[1] L'élargissement des raies par la chaleur est un fait très-général et inexpliqué. Certaines raies, généralement les plus réfrangibles, s'élargissent plus facilement que d'autres. Il y a donc des raies de plusieurs natures dans un spectre unique; c'est ce qui explique les variations d'aspect qu'un spectre peut représenter, selon que les lignes de tel ou tel système sont plus ou moins lumineuses et plus ou moins élargies. Une explication du phénomène qui consisterait à animer la particule vibrante d'un mouvement très-rapide qui la rapprocherait et l'éloignerait tour à tour de l'observateur ne pourrait être valable qu'à condition de supposer la particule considérée comme émettant les seules ondulations caractérisées par les lignes qui s'élargissent de concert. Il est bien difficile, au milieu de l'extrême complication de mouvements atomiques, de formuler une théorie qui se prête à une vérification expérimentale.

l'on n'observe que le spectre n° 2 ou n° 3 (*acétylène* et *acide sulfureux*).

Pour cela nous avons dû modifier l'appareil dont Plücker s'était servi avec tant d'habileté, mais qui n'échappait pas à certaines critiques, et qui avait introduit dans la science plusieurs erreurs graves. Nous en avons à peine altéré la forme, mais nous l'avons construit en verre peu fusible, de façon à pouvoir le chauffer sans inconvénient au rouge sombre. Si l'on y fait passer, à cette température, un courant d'oxygène pur et sec avant d'y introduire le gaz à étudier, l'expérience démontre que les spectres attribués au carbone disparaissent tout à fait.

Nous nous sommes de plus mis à l'abri des impuretés apportées par les électrodes en supprimant celles-ci complétement. Nous les remplaçons par des gaînes métalliques entourant les deux portions élargies de l'appareil (*Pl. I, fig.* 1). Un tel tube représente en réalité deux bouteilles de Leyde dont on chargerait les armatures extérieures, et dont les crochets seraient en regard. Si l'on change à des intervalles rapprochés le signe ou l'intensité de la charge des armatures extérieures, chaque changement sera accompagné d'une nouvelle distribution de l'électricité dans les conducteurs intérieurs et d'une étincelle entre les boutons. Le gaz raréfié et conducteur renfermé dans les cylindres terminaux joue le rôle d'armature intérieure, comme dans les expériences de MM. Quet, Seguin et Le Roux, et le passage de la décharge, qui dans notre comparaison de tout à l'heure avait lieu entre les boutons, illumine vivement le gaz contenu dans la portion capillaire [1]. On verra plus loin com-

---

[1] Imaginons deux bouteilles de Leyde situées à une assez grande distance l'une de l'autre et susceptibles d'être électrisées en même temps et d'une façon inverse; si l'on communique aux armatures extérieures des quantités d'électricité — Q et Q, les armatures intérieures réunies par un fil conducteur prendront les charges $n$Q et — $n$Q. Ces quantités d'électricité se seront produites par la décomposition du fluide neutre de chaque arma-

ment certaines modifications apportées à cette forme de tube extrêmement simple permet de donner un grand éclat à des spectres de bandes peu lumineux. Pour provoquer des changements périodiques dans la charge des gaînes métalliques, il suffit de les relier aux extrémités du fil induit d'une bobine de Ruhmkorff. Si l'on se sert comme source électrique d'une machine de Holtz, on les mettra en communication avec les peignes, et l'on s'arrangera pour qu'une série d'étincelles éclatent entre ceux-ci. La charge de gaînes changera ainsi périodiquement d'intensité, mais non pas de signe, et l'illumination sera moindre (1).

---

ture, et la neutralisation par l'intermédiaire du fil conjonctif de quantités égales $-nQ$ et $nQ$ d'électricité. Si l'on fait varier la charge extérieure de $\pm A$, la charge intérieure variera de $\mp nA$, et une égale quantité d'électricité passera par le fil. Remplaçons le fil par un tube de Geissler, celui-ci s'illuminera par le passage du courant; prenons enfin des bouteilles de Leyde à armature intérieure gazeuse, le phénomène ne sera pas changé, et nous aurons un appareil semblable au nôtre.

(1) Si les deux gaînes ne sont pas bien isolées, et si l'air est humide, elles perdront rapidement l'électricité; pendant ce temps, le tube luira faiblement. En les approchant d'une source électrique capable de leur restituer leur charge par étincelles, à chacune de celles-ci on observera une décharge intérieure qui illuminera l'appareil. Cette manière de produire le phénomène est évidemment moins simple que la précédente; elle peut provoquer d'ailleurs des effets d'influence assez forts pour briser le tube, surtout aux parties terminées en pointes, la tension étant très-grande en cet endroit. Dans ce cas, l'on observe souvent la cassure des deux pointes : une étincelle en brisant la première ouvre un chemin facile à une seconde décharge qui éclate avant que la pression n'ait augmenté notablement dans le tube, et qui perfore la seconde pointe. Nous nous mettons à l'abri de cet accident en fermant nos tubes sous un angle obtus, ou en en entourant les pointes avec une boule de cire.

Lorsqu'on emploie cette seconde manière d'illuminer nos tubes, une couche d'humidité qui se trouverait sur l'appareil n'aurait pas d'inconvénient; elle aurait même l'avantage de provoquer le retour rapide des gaînes à l'état naturel. M. Becquerel a construit, pour produire la phosphorescence des sulfures, des tubes sans électrodes, mais sans gaînes, dont les extrémités étaient garnies de calottes de cuivre mises en rapport avec les pôles d'une bobine d'induction. La présence d'une couche d'humidité sur l'appareil accroissait ici sa surface condensante, très-insuffisante; mais nous ne pensons pas que son illumination soit due en grande partie, comme le pensait M. Becquerel,

En opérant sous des pressions variant de quelques centimètres à 2 dixièmes de millimètre de mercure et avec du gaz purifié par les moyens chimiques ordinaires (noir de platine, chlorure de calcium, nitrate d'argent, potasse, acide phosphorique), nous avons obtenu le spectre caractéristique composé uniquement des raies suivantes :

Spectre de lignes.

| | | |
|---|---|---|
| H$\alpha$... | $\lambda = 656$ | millionièmes de millimètre (*Pl. II, fig.* 1). |
| H$\beta$... | 486 | » |
| H$\gamma$... | 434 | » |
| H$\delta$... | 410 | » |

Ces raies, ainsi que celles de l'air, nous ont servi à construire la courbe à l'aide de laquelle nous traduisons en longueurs d'onde les nombres lus sur l'échelle de notre spectroscope monoprismatique; dès lors leur position concorde naturellement avec celle indiquée par l'auteur dont nous adoptons les nombres, M. Angström ([1]).

---

à l'influence du courant superficiel. Dans nos tubes, les gaines peuvent être parfaitement isolées sans que leur fonctionnement soit entravé, au contraire. Nous avons isolé nos gaines en faisant passer la partie capillaire du tube au centre de deux disques de fort carton recouvert de gomme laque; les disques étaient à 10 centimètres l'un de l'autre, et avaient 10 centimètres de rayon. La décharge superficielle aurait donc eu à franchir 40 centimètres de vernis à la gomme laque. Néanmoins le tube, illuminé d'après la première méthode, était aussi brillant que si l'on enlevait les disques.

([1]) Notre spectroscope peut fonctionner à volonté, avec 1, 2 et 3 prismes, ou un prisme de sulfure de carbone; dans de semblables instruments, chaque lunette doit être douée de deux mouvements de rotation, l'un ayant pour axe l'axe vertical de l'instrument et le centre du plateau circulaire qui porte les prismes, l'autre également horizontal, mais ayant pour axe un pivot qui peut décrire une circonférence autour du premier axe. Cette disposition permet aux lunettes de n'être pas sans cesse dirigées vers le centre de la plate-forme, mais, au contraire, de prendre autour de leur axe mobile telle direction qu'on veut; de là un grave inconvénient : l'extrême diversité de mouvement des pièces mobiles rend le réglage très-difficile. Or il est nécessaire de pouvoir ramener facilement, et à coup sûr, le prisme et les lunettes dans la position pour laquelle on a construit la courbe des $\lambda$. Voici la disposition que nous employons pour cela. Nous

On ne connaît pas d'autre spectre d'absorption de l'hydrogène que celui fourni par l'atmosphère du Soleil et celle de plusieurs étoiles fixes. On n'a pu obtenir avec le métalloïde qui nous occupe de spectre discontinu par voie de combustion; la flamme de l'hydrogène brûlant dans l'oxygène ou dans le chlore, sous des pressions faibles ou fortes, donne un spectre complet, sans lacunes ni raies brillantes (Dibbits, Frankland). Il est possible que, dans l'acte même de la combustion, les mouvements des molécules qui se précipitent les unes sur les autres soient trop peu réguliers pour que l'examen prismatique nous en puisse révéler un ou plusieurs d'une fréquence particulière. Dans les flammes qui émettent des radiations à spectre discontinu, celles-ci

---

adaptons au centre de la plate-forme une pièce de cuivre verticale percée d'un trou. Ce trou, très-fin et formé par l'intersection de deux cônes, marque le centre du limbe gradué sur lequel se meuvent les lunettes. Nous ajoutons à la lunette oculaire une lentille dont le foyer principal est égal à la distance de cette lunette à la pièce d'axe. En regardant par l'oculaire, on voit distinctement l'image de la pièce d'axe, et il est facile d'amener celle du trou sous le réticule. Dans cette position, la lumière a son axe optique tourné vers le premier axe de rotation, et l'aura toujours, si on la fixe de façon à l'empêcher de suivre le second mouvement rotatoire. Le spectroscope est alors apte à servir de goniomètre, et les déplacements angulaires de la lunette peuvent être lus directement sur le limbe.

Pour le régler, on fixe à des divisions connues A et A′ la lunette oculaire et celle qui porte les divisions photographiées. On retire la pièce d'axe et la lentille, on éclaire l'échelle photographiée, et, regardant par la lunette, on amène une certaine division B sous le réticule; l'échelle se trouve fixée. Cela fait, on place le prisme, on amène la lunette à une seconde position C et on fixe le prisme de façon à faire coïncider une division de l'échelle D observée par réflexion avec le fil du réticule. La position du prisme étant ainsi déterminée, on amène la lunette collimatrice à une division du limbe E, et on la fait tourner autour de son second axe de rotation, jusqu'à ce que la ligne D du spectre solaire coïncide avec la division D de l'échelle photographiée et avec le réticule oculaire. L'instrument est dès lors réglé, ce dont on s'assure encore par la lecture des positions des lignes de Fraunhofer. Les variations de température de l'été à l'hiver amènent dans ces positions des changements qui ne sont pas négligeables. Les comparaisons de spectres doivent donc être faites autant que possible en même temps ou immédiatement à la suite les unes des autres.

seraient donc dues aux molécules voisines de celles qui se combinent actuellement. Nous ne pensons pas qu'une telle théorie ait été formulée, mais elle nous paraît soutenable.

*Chlore.* — Le spectre électrique du chlore s'obtient facilement et avec une grande netteté, en faisant éclater l'étincelle dans le gaz à la pression ordinaire; seulement, lorsque l'on se sert de la bobine, les lignes sont un peu diffuses, et l'on doit parfois éliminer quelques raies métalliques que l'on trouve au voisinage des électrodes. Celles-ci s'échauffent fort peu avec l'étincelle de la machine de Holtz, et le spectre représente très-exactement celui du métalloïde. Les tubes de Geissler remplis de chlore sont fort difficiles à faire avec une machine à mercure; ils n'ont sur les appareils à étincelles disruptives aucun avantage, et en général, lorsqu'on veut obtenir un spectre de lignes, il est beaucoup plus simple de se servir d'un tube excitateur, qu'on peut construire soi-même, et qui fonctionne très-bien avec l'électricité des machines. Des fils de platine sont placés en regard à quelques millimètres l'un de l'autre et soudés dans le verre du tube; à l'extérieur on les met en contact avec un anneau de fil de cuivre auquel on attache les rhéophores; on fait passer le gaz pendant un temps assez long dans l'appareil, puis on le ferme à la lampe.

L'étincelle dans le chlore est très-lumineuse, d'un blanc légèrement bleuâtre. Son spectre est représenté par la *fig.* 3 de la *Pl. II.* Voici les longueurs d'onde des raies les plus intenses; on trouvera en regard les déterminations publiées tout récemment par M. Angström et les anciennes mesures de Plücker.

| Spectre de lignes. | | Angström. | Plücker. |
| --- | --- | --- | --- |
| Bande résoluble en 4 lignes... | $\lambda = 667$ environ | » | » |
| Cl α............ | 611 | » | » |
| Cl β 1 ....... | 546 | 546 | 545,1 Milieu. |
| Cl β 2....... | 544,5 | » | |
| Cl β 3........ | 542 | » | |
| Cl β 4........ | 539 | » | |
| Cl γ nuageuse.... | 521,5 | 521,3 | 521,6 double. |
| Cl δ 1. double.. | 509,7 | » | » |
| Cl δ 2........ | 507,5 | » | » |
| | 500 | » | » |
| | 497,5 | » | » |
| Cl ε 1.. double, la seconde | 492 | » | » |
| Cl ε 2........ | 490,3 | » | » |
| Cl ε 3........ | 489,5 | » | » |
| Cl ζ 1........ | 482 | 482 | 479,2 Milieu. |
| Cl ζ 2....... | 481 | 480,8 | |
| Cl ζ 3........ | 479,5 | 479,5 | |
| | 478,5 | » | » |
| | 477 | » | » |
| Diffuse..... | 474 | » | » |
| Cl η Bande...... | 457 —458 | » | » |
| Cl θ Diffuse..... | 434,5—436 | » | » |
| Diffuse..... | 431 —432 | » | » |
| Bande...... | 425 —427 | » | » |
| Cl ι Diffuse..... | 413 | » | » |

Le spectre d'absorption du chlore ne coïncide probablement pas avec le spectre électrique : il n'en existe que des descriptions sans déterminations numériques. Nous verrons, à propos du brome et de l'iode, des exemples de comparaisons entre spectres de divers ordres, comparaisons qui nous paraissent mettre hors de doute la possibilité des *spectres doubles*.

La combustion de l'hydrogène dans le chlore ou d'un mélange d'hydrogène et de chlore dans l'oxygène ne fournit pas de spectre discontinu.

La flamme verte des composés organiques chlorés, laquelle a toujours été regardée comme caractéristique, ne donne cependant pas au spectroscope d'autres bandes que celles du carbone, celles-là mêmes qu'on observe en analysant la lumière du dard du chalumeau; on remarque seulement un éclat un peu plus vif des bandes peu réfrangibles : de là une modification dans la teinte résultant de la flamme, modification qu'on obtient du reste facilement, en faisant brûler un mélange détonant de gaz d'éclairage et d'air avec un léger excès de celui-ci. Il semble qu'il y ait là une simple question de température.

*Brome.* — Placé dans le tube excitateur, à la tension qu'il possède pour la température ordinaire, le brome donne un spectre très-net, dont aucune ligne ne coïncide avec celle du chlore. L'étincelle est jaune. Sa lumière fournit les raies représentées *Pl. II, fig.* 4. En voici les principales, exprimées en longueurs d'onde.

Spectre de lignes.

| | | | |
|---|---|---|---|
| | $\lambda =$ 699 environ | » | » |
| | 663 environ | » | » |
| | 658 | » | » |
| | 655,5 | » | » |
| Br $\alpha$.................. | 635,6 | » | » |
| Br $\beta$ petit groupe, la plus grosse raie...... | 616,5 | » | » |
| | 588 | » | » |
| Br $\gamma$.................. | 584 double | » | » |
| Br $\delta$................ | 572 | » | » |
| Br $\varepsilon$................ | 560 | » | » |
| Bande résoluble....... | 551,5—560—549,5 | | » |
| Bande résoluble....... | 545 —542,5 | | » |

Spectre de lignes.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Br ζ | 1..... | 533,5 | » | » |
| | 2..... | 531 | » | » |
| | ...... | 527,5 | » | » |
| | ...... | 526,5 | » | » |
| | 3..... | 524 | » | » |
| | 4..... | 518,5 | 516,9 | Plücker. |
| | 5..... | 516,5 | » | » |
| Br η................ | | 506 | » | » |
| Br θ................ | | 493 | » | » |
| Br μ....... | 1..... | 481,5 | 479,3 | Plücker. |
| | 2..... | 478,5 | 476,6 | |
| | | 472 | » | » |
| Br ν................ | | 470,5 | 469,1 | Plücker. |
| | | 467,5 | » | » |
| | | 462 | » | » |
| | | 454,2 | » | » |
| | | 448,5 | » | » |
| Br π................ | | 436,7 | » | » |
| Vagues.............. | | 428,7 | » | » |
| | | 423 | » | » |
| | | 418 | » | » |
| Br ρ................ | | 398 | » | » |

Lorsqu'on se sert comme source électrique de la bobine d'induction à gros fil, on observe que l'étincelle est nuageuse, rectiligne et entourée d'une gaîne moins lumineuse et couleur de feu. L'effet est surtout sensible si l'électrode négative qui s'échauffe toujours le plus est au-dessous de l'autre, de sorte que l'étincelle suive une colonne ascendante de gaz chaud. Vient-on à diminuer la quantité d'électricité, en retirant partiellement les zincs de la pile du liquide excitateur, l'étincelle devient nette et sinueuse; elle présente le même aspect qu'avec la machine de Holtz. Dans le premier cas, on observe dans le spectre les lignes α et β accompagnées des raies rouges presque seules. L'auréole lumineuse fournit un spectre continu; c'est de la vapeur

de brome chauffée au rouge. Dans le second cas, on voit avec une grande netteté les raies plus réfrangibles : c'est le spectre de hautes températures. Il y a cependant dans ce cas moins de chaleur dégagée ; mais celle-ci est répartie sur une masse gazeuse bien plus faible. Les déterminations de $\alpha$, $\beta$, $\mu$ ont été faites d'après les raies voisines du zinc.

Le brome se prête à une expérience qui prouve qu'il peut être chauffé au rouge et, dans cet état, émettre des radiations peu réfrangibles qui paraissent se suivre continûment dans le spectre, comme celles produites par un solide incandescent. On chauffe fortement, avec la lampe d'émailleur, un tube épais de verre de Bohême. Lorsque celui-ci est chaud sur une assez grande longueur, et pendant qu'il est encore faiblement lumineux, on y fait passer des vapeurs de brome. Celles-ci s'illuminent nettement. En chauffant fortement la vapeur de brome, soit par l'intermédiaire du tube de verre qui la contient, soit en y plongeant une spirale de platine maintenue à l'incandescence par le courant d'une pile, on arrive à la rendre assez lumineuse pour qu'on puisse l'examiner au spectroscope. Il ne nous a pas été possible de distinguer aucune raie ou bande dans le spectre ainsi produit ; mais il est à croire que, sous l'influence d'un plus grand éclairement, les bandes de premier ordre deviendraient visibles.

Le spectre d'absorption du brome a été un des premiers connus. Il est très-analogue à celui de l'iode, mais non pas identique avec lui, comme le croyait Miller. Il se compose de bandes ombrées n'offrant pas toute la régularité que celles de l'iode présentent sous un faible grossissement et résolubles par une forte dispersion en lignes noires groupées en faisceaux. Il est impossible de figurer ces lignes lorsqu'on ne dispose que d'un spectroscope à trois prismes, comme le nôtre ; mais elles sont parfaitement visibles. Ce spectre représente pour ainsi dire l'épreuve négative de ce que Plücker a appelé un *spectre*

*de premier ordre* : mêmes bandes ombrées résolubles, même régularité apparente de disposition, même absence de coïncidence avec les lignes du spectre de second ordre. Il n'est pas douteux que les molécules de brome, dont l'absorption élective occasionne ces *minima* dans le spectre, seraient aptes, si elles étaient lumineuses dans les mêmes circonstances, à émettre une lumière caractérisée par des *maxima* correspondants. Il y a donc *deux spectres du brome;* car la vapeur rouge du brome à la température ordinaire ne peut être que du brome pur, et il en est de même de celle dans laquelle on fait passer l'étincelle. Toutes les incertitudes tenant à l'emploi de gaz raréfiés sont ici écartées. On trouvera dans la *Pl. I, fig.* 12, la comparaison des deux spectres du brome, examinés avec un assez fort grossissement. Pour effectuer cette comparaison avec plus de sûreté, on a fait éclater l'étincelle dans la vapeur même qui produisait l'absorption. La couche de vapeur avait 5 centimètres d'épaisseur; l'étincelle éclatait à quelques millimètres de la paroi, du côté faisant face à la fente collimatrice; la source de lumière continue était soit un dé de fil de platine porté à l'incandescence par la flamme du chalumeau, soit une flamme de gaz d'éclairage formant un large *papillon* et examinée par sa tranche.

Lorsqu'on introduit des vapeurs de brome dans la flamme de l'hydrogène, celle-ci prend une couleur jaune de laiton et devient assez lumineuse. On ne trouve dans le spectre qu'elle fournit aucune ligne ni aucune bande. On a affaire au brome chauffé au rouge, comme dans le cas de l'expérience citée plus haut. Lorsque la flamme est entourée d'une épaisse couche de vapeur de brome, celle-ci donne naissance au spectre d'absorption figuré dans la *Pl. I.*

*Iode.* — Le spectre électrique s'obtient à l'aide de l'excitateur ou du tube à gaînes. Dans le premier cas, on laisse dans le tube, dont on a chassé soigneusement l'air, une

assez forte quantité d'iode, afin de faire varier facilement la pression dans des limites assez étendues en chauffant l'appareil. Il importe de se servir de la machine de Holtz; car, avec la bobine, les parois du tube se recouvrent vite d'un enduit dû aux particules arrachées aux électrodes de platine; celles-ci peuvent être d'ailleurs remplacées avec avantage par des électrodes d'aluminium. L'étincelle est bleuâtre; lorsqu'on augmente la tension du gaz en chauffant le tube et qu'on emploie la bobine, elle s'entoure d'une gaîne fusiforme orangée présentant un spectre continu. Les couches non lumineuses, qui sont d'ordinaire interposées entre cette source lumineuse et l'œil de l'observateur, donnent naissance au spectre d'absorption dont on parlera plus bas. Pour analyser les différentes lumières émises par les diverses régions de l'étincelle, on projette l'image de celle-ci sur la fente du spectroscope à l'aide d'une lentille; on peut alors s'assurer que le trait de feu donne seul des lignes [1].

Celles-ci sont représentées dans la *fig.* 5, *Pl. I*. On n'a pu

---

[1] Dans ce mode d'observation spectroscopique, qui rappelle celle des protubérances solaires, il importe de ne pas perdre de lumière, et pour cela de se servir d'une lentille assez fortement convergente. En admettant que tous les rayons rassemblés par la lentille de projection sur la fente puissent atteindre la lentille collimatrice et former l'image spectrale, que par conséquent l'angle du cône de rayon soit fort aigu, l'on aura d'autant plus de lumière avec une lentille de surface donnée que le carré de la distance *d* comprise entre la fente et la lentille sera moindre. Il y a donc un grand intérêt à raccourcir cette distance, c'est-à-dire à choisir une lentille à court foyer.

Si l'image projetée est moins haute que la fente, la surface utile de celle-ci variera comme la hauteur de l'image; il en sera de même de l'éclat total du spectre; mais son éclat intrinsèque, qui seul est ici à considérer, n'en sera pas affecté, car il sera proportionnel à l'éclat total divisé par la hauteur du spectre, ou, si l'on veut, par celle de l'image projetée. Pour peu que l'angle du cône de rayons rassemblés soit un peu grand et supérieur à l'angle sous-tendu par la lentille collimatrice vue de la fente, la surface utile de la lentille de projection sera limitée et se trouvera proportionnelle au carré de la distance *d*. On ne gagnera donc rien dans ce cas à prendre une lentille de telle ou telle distance focale. On trouvera dans la *Pl. I* plusieurs exemples de spectres obtenus par voie de projection.

déterminer la position de plusieurs raies faibles qui apparaissent dans la portion réfrangible, lorsque le spectre a beaucoup d'éclat et que les lignes sont déjà élargies. Voici les longueurs d'onde des lignes principales :

| Spectre de lignes. | | | Plücker. |
|---|---|---|---|
| | | $\lambda = 621$ | |
| I α | | 613 | » |
| I β | | 607,5 | » |
| I γ | | 596 | 594,7 |
| I δ | ..... | 579 | » |
| | 1.... | 578 | » |
| | 2.... | 576,5 | » |
| | 3.... | 574 | » |
| | 4.... | 571,5 | » |
| | ..... | 569,5 | » |
| | 5.... | 568,5 | » |
| I ε | | 563 | » |
| | | 562 | » |
| | | 561 | » |
| I ζ | 1.... | 549,6 | » |
| | 2.... | 547 | » |
| | 3.... | 544,7 | » |
| | 4.... | 540,7 | » |
| | | 537 | » |
| I η | | 534,8 | 533,7 |
| | | 533,8 | » |
| I θ | | 524,3 | » |
| I μ | | 515,8 | 515,7 |
| I ν | | 506,5 | » |
| | | 467,5 / 466,5 | 466,1 |
| I π | | 463,4 | 462,9 |
| I ρ | | 448 / 447 / 445,5 / 445 | 444,6 |
| I ς | | 421 | 421,5 |

Les variations apportées dans la tension de l'électricité et dans celles de la vapeur amènent des changements analogues à ceux dont on a parlé à propos de l'hydrogène; cependant, avec une très-faible pression et en employant la bobine, on peut obtenir un spectre présentant trois *maxima* lumineux diffus, dont le premier correspond à la lumière rouge de l'iode chauffé; il est cannelé dans cette partie, et les cannelures présentent exactement l'épreuve négative des cannelures d'absorption dont on parlera tout à l'heure. On a donc pu réaliser à l'aide des tubes à gaînes ce que Plücker avait tenté en vain de produire : un spectre *primaire de l'iode* obtenu par voie électrique.

L'absorption de la lumière par la vapeur d'iode fournit peut-être le plus beau spectre primaire connu. Il a été étudié récemment par M. Thalén, et cette étude a conduit à des résultats intéressants. Les *maxima* d'absorption sont produits par la superposition de plusieurs systèmes de bandes dégradées vers le rouge, dont la disposition est extrêmement régulière. Les bandes de chaque système ne sont pas équidistantes; leurs distances mutuelles croissent, au contraire, avec les longueurs d'onde, mais sans être proportionnelles à ces dernières. Une loi très-semblable, mais cependant un peu différente pour chaque système de bandes, règle, dans chacune de ces séries, les distances qui séparent deux bandes consécutives. Ces observations seraient encore plus remarquables si l'auteur qui les a faites n'était parvenu, en employant un grossissement considérable, à décomposer chacune des bandes qui paraissent si régulières en un faisceau de lignes disposées d'une façon très-compliquée. Auquel de ces éléments linéaires doit s'appliquer correctement la loi de distribution? C'est ce qu'on ignore encore absolument.

Le spectre d'absorption de la vapeur d'iode s'étend du rouge au bleu. Il n'y a pas de bandes d'absorption sensible au delà de la moitié du bleu, ni même dans le spectre photographique.

La comparaison entre le spectre d'absorption et le spectre électrique a été faite dans des conditions analogues à celles où l'on s'est placé dans le cas du brome. Il n'y a pas coïncidence entre les deux spectres. On trouvera cette comparaison dans la *fig.* 13 de la *Pl. I.*

L'iode possède la propriété de donner un spectre discontinu dans la flamme de l'hydrogène et dans celle de l'oxyde de carbone; seulement il est fort possible que ce soit un composé oxydé de ce métalloïde qui fournisse la lumière verdâtre dont nous parlons ici. La portion de la flamme qui contient de l'iode en présence d'une atmosphère réductrice peut être fort lumineuse s'il y a beaucoup d'iode; mais elle est jaune et donne un spectre continu. A la périphérie de la flamme, au contraire, la couleur est verdâtre, et le spectre correspondant renferme de larges bandes dégradées vers le rouge. D'après la manière de voir de M. H. Sainte-Claire Deville, il se peut fort bien qu'un composé oxygéné de l'iode, malgré son peu de stabilité, existe à cette haute température; aussi le spectre que l'on trouve à la figure 7, au-dessous du spectre d'absorption, ne caractérise-t-il l'iode que dans les circonstances où l'on s'est placé pour le dessiner; on a fait brûler un jet d'hydrogène ou d'oxyde de carbone, mélangé de vapeur d'iode, au bout d'un tube de platine, et l'on a examiné la zone oxydante de la flamme. Lorsqu'on emploie, au lieu d'iode, un iodure facilement décomposable, comme l'iodure de silicium, on observe un noyau donnant un spectre particulier, et une zone oxydante fournissant celui de l'iode tel qu'on vient de le décrire.

L'iode peut être chauffé au rouge beaucoup mieux encore que le brome. On met cette propriété en évidence de diverses façons. On chauffe au rouge un gros tube de verre épais fermé d'un bout; lorsque l'extrémité bouchée est bien chaude, on fait l'obscurité et l'on attend que le verre

soit à peine visible. On jette alors un grain d'iode dans le tube et celui-ci s'emplit de vapeurs lumineuses. Lorsqu'on veut obtenir plus d'éclat, on opère comme avec le brome, et l'on chauffe la vapeur d'iode dans un tube de verre de Bohême à l'aide de la lampe d'émailleur : le contenu du tube présente alors l'aspect d'une tige de fer rougie au feu. Enfin l'on peut volatiliser l'iode autour d'une spirale de platine portée à une vive incandescence ; la vapeur lumineuse forme alors une véritable flamme d'un aspect fusiforme qui se joue autour de la spirale ; c'est un exemple de *flamme sans combustion* (*fig*. 6, *Pl. I*). La lumière produite par l'iode dans ces conditions fournit un spectre continu, ou plutôt un spectre primaire confus, car on y aperçoit des traces des cannelures caractéristiques : on n'y peut signaler aucune ligne du spectre secondaire.

*Fluor*. — Le fluor n'étant pas isolé et l'acide fluorhydrique attaquant les vases de verre, on est réduit, pour déterminer le spectre électrique du fluor, à comparer ensemble les spectres du chlorure et du fluorure de silicium en éliminant les raies communes. On a fait cette comparaison directement en se servant du prisme à réflexion totale du spectroscope. Le gaz et le liquide étaient enfermés dans des tubes excitateurs ordinaires. La *fig*. 8 de la *Pl. II* montre les résultats de la comparaison. Les raies $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, etc., sont attribuées au fluor ; les ombrés lumineux peuvent être dus au fluorure de silicium : on les produit presque uniquement lorsqu'on n'intercale pas dans le circuit de la bobine induite une bouteille de Leyde ; ils sont alors très-nets et semblables à ceux qu'on observe dans le spectre des tubes de Geissler remplis de fluorure de silicium.

Voici quelques déterminations de longueurs d'onde effectuées sur les raies du fluor :

Spectre de lignes.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fl α | 1. | 692 | environ, |
| | 2. | 686 | |
| | 3. | 678 | |
| Fl β | | 640 | |
| Fl γ | | 623.... | |

*Oxygène.* — Le spectre électrique de l'oxygène a été décrit et dessiné bien des fois. Angström en a déterminé les principales lignes dans son spectre de l'air. Mais il ne les a pas séparées des lignes de l'azote; ce travail a été fait par Huggins et par Plücker et Hittorf. En examinant comparativement les dessins de ces divers savants, on remarque plusieurs lignes importantes qui ont été vues par Plücker et Hittorf, et que les autres observateurs n'ont pas retrouvées. Il est possible qu'elles soient dues aux impuretés du gaz employé ou au mode opératoire (tubes de Geissler); nous n'avons pu les retrouver en nous servant de l'oxygène dégagé du chlorate de potasse et conduit directement dans un tube excitateur, préalablement rougi et soudé à la cornue. D'autres raies ne sont pas cataloguées par Angström. Voici les longueurs d'onde de celles que nous avons observées. Nous avons adopté les valeurs d'Angström.

| | | Spectre de lignes. | Angström. | Plücker. |
|---|---|---|---|---|
| O α | | 645 | » | |
| | | 617,1 | 617,1 | 615 |
| | | 612 | » | |
| O β | 1. | 521 | » | 518,5 |
| | | 519 | 519 | |
| | | 517,8 | 517,8 | |
| | | 516,1 | » | |
| O γ | 1. | 494,1 | 494,1 | |
| | 2. | 492,4 | 492,4 | |
| | 3. | 490,6 | 490,6 | |

| | | Spectre de lignes. | | Angström. | Plücker. |
|---|---|---|---|---|---|
| Vagues et faibles | | 489 | | » | |
| | | 487 | | » | |
| | | 486 | | » | |
| | | 485 | | » | |
| O δ | | 471,2 | | 471,2 | |
| | 1. | 470,6 | | 470,6 | |
| | 2. | 469,8 | | 469,8 | |
| | | 469 | | » | |
| | 3. | 467,5 | | » | |
| | 4. | 466,2 | | 466,2 | |
| | 5. | 464,9 | | 464,9 | |
| | 6. | 464,1 | double | 464,2 | |
| | | | | 464,0 | |
| O ε | 1. | 459,6 | | 459,6 | |
| | 2. | 459,0 | | 459,0 | |
| O ζ | | 447,5 | | » | |
| | 1. | 446,7 | | » | |
| | | 445,5 | | » | |
| | | 445,0 | | » | |
| | | 444,3 | | » | |
| | 2. | 441,8 | | 441,8 | |
| | 3 | 441,4 | | 441,4 | |
| O η | | 436,8 | | 436,8 | 436,7 |
| | 1. | 434,8 | double | 434,8 | |
| | | 433,3 | | 433,3 | |
| | 2. | 431,8 | double | 431,9 | |
| | | | | 431,7 | |
| O θ | | 419 | | 419 | |
| | | 418,4 | | 418,4 | |
| O μ | | 415,5 | | 415,5 | |
| | | 414,9 | | 414,9 | |
| | | 412,3 | | 412,3 | |
| O ν | | 407,6 | | 407,6 | |
| | | 407,4 | | 407,4 | |

La raie O $\beta_1$ n'est pas figurée dans le spectre de l'air de

M. Angström; elle est très-visible dans le spectre de l'oxygène pur et ne doit pas être confondue avec la raie voisine du chlore Cl7, ainsi qu'il résulte d'une comparaison directe. La raie du chlore est d'ailleurs double. Les diverses raies du spectre de l'étincelle électrique dans l'oxygène se dilatent à une haute température, mais elles se dilatent très-inégalement. Ce fait a été aussi signalé par Plücker et Hittorf dans le cas des tubes de Geissler. Il y a cela de particulier dans le phénomène en question, c'est que l'élargissement commence par les raies *peu réfrangibles,* contrairement à ce qui arrive pour l'hydrogène. Ce fait et beaucoup d'autres prouvent que des raies voisines peuvent être produites par des mouvements atomiques d'ordres très-différents, et que les lois générales données par M. de Waltenhöfen, pour l'ordre de disparition et d'apparition des raies selon la pression, ne peuvent être prises à la rigueur. Les tubes de Geissler à oxygène présentent une grande résistance. Leur emploi pour l'étude spectrale n'est pas à recommander. Nous n'avons pas pu reproduire le deuxième et le troisième spectre de l'oxygène décrits par M. Wüllner; du reste, comme l'a fait remarquer M. Angström, ils correspondent très-exactement, l'un à un spectre dont nous parlerons plus bas et qui est dû à l'oxyde de carbone, l'autre au spectre du chlore. L'oxygène n'a donc qu'un spectre électrique. On ne lui connaît d'ailleurs ni spectre d'absorption ni spectre de combustion.

*Soufre.* — Ce métalloïde possède deux spectres électriques. On les obtient tous les deux dans le même appareil, appareil entièrement en verre et dans lequel on peut faire varier la pression par des changements de température. C'est un tube à gaînes d'une forme particulière (*Pl. I, fig.* 3), dont les enveloppes métalliques servent en même temps à échauffer les chambres à gaz et à les électriser. On

a soudé à chaque extrémité de l'appareil un petit récipient, dont l'un est vide et communique avec la pompe à mercure, et dont l'autre est fermé et contient du soufre. On fait le vide en chauffant le tube tout entier dans l'oxygène, puis on fait distiller le soufre dans la première chambre.

Lorsque la plus grande partie du soufre a distillé, on sépare l'ampoule qui le contenait du reste de l'appareil, et l'on chauffe celui-ci à son tour de façon à provoquer une seconde distillation du soufre, dont une bonne partie se condense dans la seconde ampoule. A ce moment, le vide étant toujours entretenu dans le tube spectral, on le sépare par un trait de chalumeau de la seconde ampoule et par suite de la machine pneumatique : l'opération est terminée.

A la température ordinaire, un pareil tube actionné par une bobine d'induction ne s'illumine pas intérieurement. Mais lorsqu'on chauffe, on le voit s'emplir d'une magnifique lumière d'un bleu tendre qui est éblouissante dans l'espace capillaire et qui donne le spectre de premier ordre de Plücker et Hittorf. On n'observe *aucune stratification*. D'après la manière dont a été préparé le tube, et d'après l'absence des raies de l'hydrogène, de l'azote, etc., dans le spectre, il ne nous paraît pas possible d'attribuer celui-ci à un composé de soufre. D'ailleurs on obtient le même spectre avec l'hydrogène sulfuré pur, et même avec l'acide sulfureux, quoique avec une certaine difficulté. Or ces deux gaz n'ont d'autre élément commun que le soufre.

L'emploi de la machine de Holtz ou celui d'une bouteille de Leyde provoque un changement complet dans le spectre, surtout si la température est assez élevée pour que la pression de la vapeur de soufre soit sensible. L'étincelle devient filiforme et n'emplit pas la portion étranglée du tube tout entière; elle est bleue verdâtre et très-lumineuse; son spectre ne contient que des lignes dont voici les principales :

| Spectre de lignes. | | | Angström. |
|---|---|---|---|
| | | 640 | » |
| | | 639 | » |
| | | 632,5 | » |
| | | 631 | » |
| | | 629 | » |
| S α | 1 | 567 | 567,1 |
| | | 566 | » |
| | | 565,5 | » |
| | 2 | 564,7 | 564,5 |
| | 3 | 561 | 561,3 |
| | | 557 | » |
| | | 551 | » |
| S β | 1 | 547,7 | 547,4 |
| | 2 | 545,5 | 545,1 |
| | 3 | 544,5 | |
| | 4 | 543,2 | 543,2 |
| S γ | | 535 | 534,5 |
| | | 532 | 532,2 |
| S δ | | 522 | 520,7 |
| | | 521,7 | |
| | | 520,5 | 519,1 |
| | | 516 | » |
| | | 510,3 | » |
| S ε | 1 | 503 | 502,7 |
| | 2 | 502,4 | |
| | 3 | 501,3 | 501,3 |
| | 4 | 500,8 | » |
| | | 500 | 499,4 |
| | 5 | 499 | |
| S ζ | | 492,5 | 492,6 |
| | | 482,5 | » |
| S γ | | 481 | » |
| S θ | | 471,5 | » |
| Bandes indistinctes en | | 469 | » |
| | | 467 | » |
| | | 455,5 | » |

| Spectre de lignes. | | | Angström. |
|---|---|---|---|
| Bandes indistinctes en | | 463 | » |
| | | 461 | » |
| | | 459 | » |
| | | 458 | » |
| | | 456 | » |
| S μ | 1 | 455,6 | » |
| | 2 | 452,5 | » |
| | 3 | 448,5 | » |
| | 4 | 446,7 | » |
| Bandes indistinctes en | | 443,5 | » |
| | | 442,5 | » |
| | | 439 | » |
| Bandes | | 431,5 | » |
| S π | | 429,5 | » |
| | | 428,2 | » |
| | | 426,7 | » |
| | | 425 | » |
| Bandes | | 419,2 | » |
| S ρ | | 418 | » |
| | | 416,2 | » |
| | | 415,5 | » |

Les raies s'élargissent lorsqu'on chauffe davantage, puis elles disparaissent lorsque le gaz, dont la résistance a crû continuellement, ne peut plus conduire l'électricité.

Le spectre de bandes est représenté dans la *fig.* 11 de la *Pl. II*. Les *fig.* 14 et 15 de la *Pl. I* en reproduisent l'aspect lorsqu'on l'observe avec trois prismes. On n'a pas dessiné les fines rayures qui produisent les ombrés lumineux. Voici les longueurs d'ondes des bords droits de chacune des bandes.

*Spectre primaire.*

| | Électricité. | | |
|---|---|---|---|
| | 614,5 | | |
| | 609 | | |
| | 603 | | |
| | 597 | | |
| 1..... | 590 | | |
| 2..... | 584,5 | | |
| 3..... | 578 | | |
| 4..... | 571,5 | | |
| 5..... | 564,5 | | |
| 6..... | 559,5 | | |
| 7..... | 553,5 | | |
| 8..... | 548 | | |
| 9..... | 542,5 | | |
| 10..... | 536,5 | | |
| 11..... | 531 | | |
| 12..... | 525 | brillantes. | |
| 13..... | 519 | | |
| 14..... | 514,3 | faible. | |
| 15..... | 508,8 | brillantes. | |
| 16..... | 504 | | |
| 17..... | 499 | | |
| 18..... | 474,5 | faible. | |
| 19..... | 489 | bord gauche. | brillantes. |
| 20..... | 484 | | |
| 21..... | 479,5 | | |
| 22..... | 475,5 | faible. | |
| 23..... | 470,5 | facilement résoluble. | |
| 24..... | 465,5 | brillante, résoluble. | |
| 25..... | 461,5 | | Id. |
| 27..... | 454 | bord gauche. | Id. |
| 28..... | 447 | brillante. | Id. |
| 29..... | 445 | faible. | |
| 31..... | 439 à 434,5 | vague. | |
| 32..... | 433 à 431 | » | |
| | 420 à 417,5 | » | |
| | 408 à 406 | » | |

Certaines bandes, marquées dans le tableau précédent comme faibles, sont au contraire fort brillantes, d'après le dessin de MM. Plücker et Hittorf; la puissance de l'appareil d'induction de ces savants est probablement la cause de cette différence, qui porte aussi sur la disposition des bandes violettes. Les bandes dont l'éclat, selon Plücker, est différent de celui que nous leur attribuons sont les n$^{os}$ 14, 18, 22, 26, c'est-à-dire les bandes de 4 en 4. Les diverses séries de bandes dont la superposition forme le spectre primaire du soufre se développent du reste indépendamment, selon les circonstances, de telle sorte que l'aspect du spectre peut varier sans que la position des bandes change. Il y a là quelque chose de tout à fait semblable à ce que M. Thalén a signalé pour le spectre d'absorption de l'iode. Malheureusement, pour arriver à déterminer avec précision la loi de ces changements d'éclat, il faut résoudre les bandes, et il n'est guère possible de le faire qu'en employant une seule température d'étincelle, la plus haute possible. On peut cependant, par une disposition analogue à celle employée pour l'azote (*voir* plus bas), donner beaucoup d'éclat à un tube qui s'échauffe peu : c'est à l'aide de ce dispositif que nous comptons aborder le problème posé tout à l'heure.

L'étincelle électrique éclatant dans l'hydrogène sulfuré raréfié fournit un très-beau spectre primaire du soufre; mais le dépôt de soufre empêche de poursuivre longtemps l'expérience.

Le spectre d'*absorption* de la vapeur du soufre est assez difficile à produire, ce qui explique pourquoi on ne l'avait pas observé jusqu'ici. On l'obtient en faisant passer un faisceau de lumière pantochromatique au travers d'un tube de 30 centimètres de longueur, renfermant de la vapeur de soufre chauffée au rouge. Lorsqu'on se contente d'opérer avec la vapeur du soufre bouillant, on ne constate qu'une absorption générale des rayons les plus réfrangibles, depuis le jaune ou même l'orangé. Les bandes d'absorption

sont surtout visibles dans le bleu. Elles correspondent aux bandes primaires nos 21, 23, 24, 26, 27, 28.

Le soufre donne un spectre primaire par voie de combustion. Seulement il faut, pour l'observer avec netteté, se placer dans des circonstances particulières que nous allons décrire avec détail. En effet, lorsqu'on fait brûler dans l'air de la vapeur de soufre, on produit une flamme assez peu lumineuse et peu chaude, dont le spectre est continu : il se prolonge très-loin dans le violet, et l'on connaît les expériences de fluorescence qu'on a faites en profitant de cette circonstance. Lorsque la combustion s'effectue dans l'oxygène, on voit paraître quelques bandes diffuses qui sont comme noyées dans l'éclat du spectre continu. Il est probable que dans ce cas le soufre brûlant échauffe assez les molécules non encore entrées en réaction pour les rendre lumineuses.

La flamme de l'hydrogène sulfuré ne présente pas non plus de bandes spectrales, et il en est de même de toutes les flammes carbonées dans lesquelles on introduit du soufre. Mais vient-on à allumer un jet d'hydrogène mélangé de traces de soufre, aussitôt l'axe de la flamme, et cet axe seul, prend une belle coloration d'un bleu violet, laquelle fournit un spectre tout à fait analogue au spectre primaire de la *fig.* 11 (*Pl. II*). Ce n'est pas le premier exemple d'une différence d'éclat et de coloration des diverses zones d'une flamme, et l'on conçoit que le phénomène doive se présenter souvent; car, depuis le centre froid jusqu'au gaz extérieur, froid également, la température des couches successives est d'abord croissante, puis décroissante, en même temps que la composition de ces couches varie continuellement depuis $\frac{100}{100}$ de gaz combustible jusqu'à $\frac{100}{100}$ de gaz comburant. La variation de ces deux facteurs — température et proportion de gaz comburant — donne naissance à des réactions variées et, par conséquent, à des produits différents, lesquels ne peuvent exister que

dans certaines zones, et s'illuminent plus ou moins, selon leur pouvoir émissif et la température : de là des différences d'éclat qui peuvent être très-frappantes. Nous en donnerons comme exemple la flamme du bromure de cuivre. Si l'on vaporise du brome dans de l'hydrogène, qu'on allume le gaz et qu'on suspende un peu de cuivre dans la flamme, on pourra très-facilement distinguer une flamme verte extérieure due à l'oxyde de cuivre, une flamme bleue donnant un spectre cannelé magnifique et due au bromure de cuivre, enfin une flamme rouge d'un autre composé bromuré du cuivre, fournissant un spectre continu. La *fig.* 9 de la *Pl. I* représente l'aspect de la flamme et celui de son spectre, lorsqu'on l'observe à l'aide d'une lentille de projection. Le spectre est à l'échelle des figures de la *Pl. II*.

Puisqu'il est prouvé par l'expérience que la coloration bleue de la flamme d'hydrogène chargé de soufre se trouve confinée dans le noyau, c'est-à-dire dans un endroit dont la température est peu élevée et où domine le gaz réducteur, on peut chercher à agrandir l'espace où se trouvent réalisées ces conditions et à lui donner même une forme commode pour l'observation spectrale. C'est un problème expérimental qui est résolu de la manière suivante. Le long d'une lame verticale de verre, de marbre ou de métal, on fait couler une nappe d'eau (*fig.* 4, *Pl. I*). Contre cette surface toujours froide et toujours propre, on écrase la flamme de l'hydrogène. Il est bien clair que les molécules gazeuses, voisines de la paroi, seront aussi refroidies et aussi loin de l'atmosphère comburante que si elles étaient sur le noyau même. Aussi la coloration du noyau apparaît-elle sur toute la surface refroidie ; elle présente un assez grand éclat, et si l'on examine cette couche mince par la tranche, on peut en étudier facilement le spectre.

Comme on en peut juger par la comparaison des *fig.* 11 et 12, *Pl. II*, ce spectre est substantiellement le même

que le spectre électrique primaire, seulement l'éclat de certaines bandes diffère ; exemple, les n$^{os}$ 16, 17, 23, 24, 25, 26, 29, 30, 31, 33. Nous avons cherché, sans y réussir, à modifier l'éclat de certaines bandes en substituant à l'air ambiant de l'oxygène. Il serait intéressant de recommencer l'expérience en faisant varier la pression extérieure à l'aide des appareils de M. H. Sainte-Claire Deville.

Si la coloration bleue de la flamme contenant un composé sulfuré est réellement due à la présence du soufre *en nature* dans une zone de la flamme de température moyennement élevée, il peut paraître intéressant d'isoler le soufre et d'évaluer, au moins approximativement, cette température. Pour résoudre la première partie du problème, il suffit de plonger dans la flamme un corps assez froid pour condenser le soufre, mais assez chaud pour que l'eau provenant de la combustion ne s'y dépose pas. On réalise ces conditions en prenant comme réfrigérant un mince tube de platine, traversé par un courant d'eau fort lent. L'eau bout bientôt dans le tube, dont la température se trouve ainsi fixée à 100 degrés. Si alors on fait arriver dans la flamme des traces d'acide sulfureux, on voit le tube s'entourer, sur une certaine étendue, d'une gaîne lumineuse bleue, et, au bout d'un temps assez long, cette portion se trouve recouverte d'une pellicule de soufre. On peut laisser passer l'eau dans le tube réfrigérant avec une plus grande rapidité. Dans ce cas, l'eau provenant de la combustion ruisselle le long du tube ; elle contient du soufre qui la rend laiteuse, et de l'acide sulfurique qui lui communique une réaction fortement acide. Cet acide se forme même lorsque le soufre a été introduit dans la flamme à l'état d'hydrogène sulfuré, résultat qui ne doit pas nous étonner, car l'acide sulfureux, produit ordinaire de la combustion du soufre, se scinde à une haute température en soufre et en acide sulfurique anhydre (H. Deville), et, de

plus, la zone extérieure de la flamme est en possession d'un pouvoir oxydant très-énergique et bien connu. L'eau et l'azote s'y oxydent pour donner de l'eau oxygénée et de l'acide nitrique.

Pour évaluer la température de la partie bleue de la flamme sulfureuse refroidie, on peut y porter un fil de platine extrêmement fin. Celui-ci, loin d'y fondre, devient à peine lumineux dans l'obscurité complète. Le soufre, vapeur colorée, est donc lumineux à une température très-basse et à laquelle le sodium ne l'est pas sensiblement ; car, en refroidissant la flamme d'hydrogène colorée en jaune par le sodium, le corps froid semble s'entourer d'une couche noire plus épaisse que la couche lumineuse du soufre. L'expérience que voici prouve directement que la température de la flamme ne dépasse guère le rouge et, de plus, qu'au-dessus de cette température le soufre a perdu son remarquable pouvoir émissif. On laisse s'échauffer peu à peu l'objet métallique qui a servi primitivement de réfrigérant ; la couche bleue pâlit de plus en plus et disparaît quand la température du métal a dépassé le rouge. Il est évident que le soufre existe encore à l'état de liberté dans la flamme, car on ne saurait admettre que l'hydrogène sulfuré résiste, sans perdre de soufre, à cette haute température ; or on peut déceler la présence de l'hydrogène sulfuré dans la flamme. Mais à cette température la vapeur de soufre a pris sa condensation normale; elle doit donc différer par ses propriétés physiques de la vapeur lourde et absorbante que nous connaissons.

Quoi qu'il en soit, la lampe à hydrogène et le réfrigérant à lame d'eau constituent pour le soufre et pour quelques autres corps un instrument de recherche chimique d'une délicatesse très-remarquable. Des expériences synthétiques, faites avec une solution de soufre dans l'éther, prouvent qu'on peut reconnaître très-facilement, dans l'obscurité, la coloration bleue due à la présence dans

la flamme hydrogène de

$0^{gr},000002$ de soufre.

De fait, on trouve par cette méthode du soufre dans un brin de laine, un cheveu, etc., ainsi qu'à la surface de tous les objets exposés aux poussières des grandes villes. Lorsque les corps soumis à l'examen pyrognostique ne sont pas décomposés par la flamme, comme le sulfate de baryte, on peut encore retrouver le soufre, en déplaçant l'acide sulfurique par un autre acide, l'acide phosphorique, par exemple, à l'état de sel de phosphore. Comme les composés phosphorés donnent une coloration verte au noyau de la flamme, il faut éliminer cette coloration, qui, d'ailleurs, ne se confond pas avec celle due au soufre. On doit aussi calciner la perle de sel de phosphore jusqu'à ce qu'elle ne donne plus la réaction du soufre, car les échantillons les plus purs en contiennent toujours des traces.

La facilité avec laquelle la coloration caractéristique du soufre se manifeste à la surface des objets exposés à l'air des grandes villes, lorsqu'on les présente à la flamme de l'hydrogène, prouve que ce n'est pas seulement au sulfate de soude, dont la présence dans l'air a d'ailleurs été démontrée expérimentalement par M. D. Gernez, qu'on doit attribuer cette réaction, mais encore aux composés volatils sulfurés, tels que les composés ammoniacaux, etc. Des expériences exécutées comparativement à la ville et à la campagne font voir que la coloration bleue des objets exposés à l'air est l'exception à la campagne et la règle à Paris.

*Sélénium.* — Le sélénium, que toutes ses propriétés rapprochent du soufre, présente comme lui deux spectres différents. On les obtient, comme les précédents, avec les tubes à gaînes ou par voie de combustion. Seulement le

sélénium peut donner le spectre primaire par sa combustion même, et il le fournit aussi lorsqu'on le volatilise dans le gaz de l'éclairage, ce que ne faisait pas le soufre. En employant un tube à gaînes, on peut à volonté produire le spectre de bandes avec la bobine, le spectre de lignes avec la machine de Holtz. Voici les longueurs d'onde du *milieu* des bandes observées. Nous mettons en regard les déterminations faites sur le spectre de combustion. La couleur de la flamme et du tube est bleue.

*Spectre primaire.*

| Électricité. | Combustion. |
|---|---|
| 587 | » |
| 579 | » |
| 565 | 565 |
| 550 | 550 |
| 537 | 537 |
| 527 | 527 |
| 516 | 516 |
| 505 | 505 |
| 495 | 495 |
| 484 | 484 |
| Indistinctes jusqu'en 440 | 475 |
| | 467 |
| | 461 |
| | Indistinctes jusqu'en 410 |

Ces bandes sont représentées dans les *fig.* 13 et 14, *Pl. II.*

Quant aux lignes du sélénium, elles sont fort nombreuses; nous donnons ci-dessous les longueurs d'onde des principales; on les trouvera représentées dans la *fig.* 15, *Pl. II.* La couleur de l'étincelle est verte.

On rencontre parfois dans le sélénium du mercure, dont

les raies, en 577, 579, 546 et 435,5, doivent être éliminées. Du reste, les *lignes* du mercure se produisent concurremment avec le spectre *primaire* du sélénium et sont, par cela même, très-faciles à distinguer. J'ai attribué pendant quelque temps ces lignes au sélénium, parce qu'elles coïncident à peu près avec les *maxima* lumineux indiqués par M. Ditte dans le spectre de ce métalloïde.

*Spectre de lignes.*

Raies fines et peu distinctes.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| » | » | Se $\eta$ ..... | 499,5 | |
| » | 607 | | 497 | |
| » | » | Se $\theta$ ..... | 484 | doubles. |
| » | 563 | Se $\mu$ ..... | 476 | |
| » | 560 | Bandes... | 474,5 | |
| » | 557 | | 473,5 | |
| » | 553 | Se $\nu$ ..... | 465,8 | faibles. |
| Se $\alpha$ ..... | 530,7 | » | 464 | |
| Se $\beta$ ..... | 527 | » | 462 | |
| | 525 | Se $\pi$ ..... | 460,7 | |
| Se $\gamma$ ..... | 522,3 | Bandes diffuses. | | |
| Se $\delta$ ..... | 517,7 | Bandes... | 427 | |
| Se $\varepsilon$ ..... | 514,2 | Bandes... | 421,5 | |
| Se $\zeta$ ..... | 509,5 | Bandes... | 417 | |
| | 507 | Etc., etc. | | |

*Tellure.* — Les bandes lumineuses du spectre primaire du sélénium sont à peu près deux fois plus espacées que celles du soufre. Il était à penser que celles du tellure s'écarteraient encore davantage; mais cela ne paraît pas être le cas. On a introduit du tellure dans un petit tube à gaînes en verre de Bohême épais, et on y a fait le vide en chauffant le tout au rouge. A cause du peu de volatilité du tellure, il restait un peu d'azote que l'analyse spectrale pou-

vait déceler à froid; de plus, il s'était formé un peu d'acide tellureux. On a fait passer l'électricité dans l'appareil en le chauffant au rouge; on a obtenu un spectre dont les bandes sont représentées dans la *fig.* 16, *Pl. II;* leurs longueurs d'onde approchées sont inscrites ci-dessous. Il est possible que les bandes les plus réfrangibles soient dues à l'acide tellureux. En effet, lorsqu'on volatilise le tellure dans un tube de verre, traversé par un courant d'hydrogène, et que l'on enflamme le gaz au bout d'un ajutage de platine, on remarque que le noyau verdâtre de la flamme fournit presque uniquement les bandes peu réfrangibles (jusqu'en F environ); les bandes bleues et violettes apparaissent dans la zone de combustion. Sont-elles dues à du tellure porté à une haute température ou à de l'acide tellureux? C'est ce que nous n'avons pu décider. Les bandes sont ombrées vers le rouge, comme celles du soufre et du sélénium. La couleur du tube est bleu verdâtre.

*Spectre primaire.*

| Électricité. | | Combustion. |
|---|---|---|
| 625 | | 625 |
| 615 | | 615 |
| 605 | | 605 |
| 594 | | 594 |
| 584 | Maximum de lumière. | 587 |
| 573 | | 574 |
| 566 | | 565 |
| 556 | | 556 |
| 547 | | 547 |
| 541 | | 541 |
| 534 | | 534 |
| 528 | Minimum. | 527 |
| 522 | | 522 |
| 516 | | 515 |
| 507 | | 507 |
| 502 | | 501 |

| Électricité. | | Combustion. | |
|---|---|---|---|
| 498 | | 496 | |
| 492 | | Peu distincte. | |
| 487 | | | |
| 482 | | | |
| 477 | | 476 | |
| 473 | Brillantes. | 472 | |
| 467 | Brillantes. | 467 | |
| 460 | | Peu distincte. | |
| 456 | | | |
| 451 | | | |
| 447 | | 447 | |
| 440 | Vague. | 440 | |
| 435 | Vague. | 435 | Brillante |
| 433 | Vague. | Peu distinctes. | |
| 428 | Vague. | » | |
| 425 | Environ. | » | |
| 420 | Environ. | » | |
| 415 | Environ. | » | |

Le spectre de lignes du tellure s'obtient comme celui des métaux; il a été déterminé par M. Thalén; nous ne ferons que rappeler ici les principaux nombres donnés par ce savant.

*Spectre de lignes.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Te α..... | 643,7 | Te ζ..... | 557,4 |
| » | 604,6 | » | 548,8 |
| » | 601,2 | » | 547,7 |
| Te β..... | 597,3 | Te η..... | 544,7 |
| » | 593,5 | » | 536,6 |
| » | 585,6 | » | 531,0 |
| » | 585,2 | Te θ..... | 521,7 |
| » | 582,5 | » | 615,2 |
| » | 580,5 | » | 510,4 |
| Te γ..... | 575,5 | » | 503,5 |
| Te δ..... | 570,7 | » | 486,6 |
| Te ε..... | 564,7 | » | 460,3 |

Il n'est pas rare de voir dans l'un ou l'autre des spectres du tellure la raie du thallium 535.

*Azote.* — Il est beaucoup plus facile de préparer de l'oxygène exempt d'azote que de l'azote exempt d'oxygène. Aussi l'on a souvent exprimé cette idée, que le beau spectre de bandes connu sous le nom de spectre primaire de l'azote pouvait bien être dû à un composé oxygéné de l'azote. Il nous a semblé que, si l'on obtenait le spectre cannelé de l'azote aussi bien avec l'ammoniaque desséchée avec soin qu'avec l'air sec, la question serait vidée en faveur de la multiplicité possible des spectres d'un corps élémentaire. Nous avons donc construit un tube à gaînes et nous l'avons empli d'ammoniaque, conduite directement dans l'appareil après avoir passé sur une longue colonne de potasse. Le courant gazeux a été prolongé pendant fort longtemps; on a chauffé le tube à une température voisine du rouge avant de le détacher de la source d'ammoniaque; enfin on y a fait le vide. Il a donné les raies de l'hydrogène et le spectre primaire de l'azote aussi bien que l'air atmosphérique lui-même. La question semble donc résolue.

Lorsque l'on veut donner un grand éclat au spectre de l'azote, on peut employer le dispositif suivant. Le tube à gaînes est fermé d'un bout par une portion de sphère, et l'on a prolongé la partie étranglée, qui doit avoir un diamètre d'environ 2 millimètres, dans l'intérieur des deux chambres. On a ainsi une colonne de 20 centimètres environ, dont la section, examinée par le bout sphérique du tube, présente un éclat éblouissant. C'est cette section que l'on place devant la fente collimatrice. Selon que l'on actionne un pareil tube avec la bobine ou la machine de Holtz, on observe les différences spectrales signalées par Plücker et Hittorf; on distingue très-bien les lignes fines qui sillonnent les ombrés lumineux et produisent l'effet des hachures d'une gravure sur cuivre. Les observations abon-

dent sur ce sujet; nous n'y reviendrons que pour donner les longueurs d'onde des principales bandes. Nous avons mesuré la position de la ligne la moins réfrangible et la plus brillante de chaque groupe (*voir fig.* 16, 17 et 18 *Pl. I*).

*Spectre primaire.*

| Bandes peu réfrangibles. | | Bandes peu réfrangibles. | |
|---|---|---|---|
| 1.... | 677,5 environ | 23..... | 541,7 |
| 2.... | 670 | 24..... | 537 |
| 3.... | 662 | 25..... | 532 |
| 4.... | 654 | 26..... | 528 |
| 5.... | 646,7 | » | » |
| 6.... | 639,3 | » | » |
| 7.... | 632,7 | » | » |
| 8.... | 626,5 | » | » |
| 9.... | 620 | » | » |
| 10.... | 614,4 | » | » |
| 11.... | 608,7 | » | » |
| 12.... | 603 | » | » |
| 13.... | 597,3 | » | » |
| 14.... | 591,3 | » | » |
| 15 ... | 586 | » | » |
| 16.... | 580,2 | » | » |
| 17.... | 574,8 | » | » |

| Bandes réfrangibles. | | Lecoq de Boisbaudran. | |
|---|---|---|---|
| α...... | 506,5 | » | 506,4 |
| β...... | 503 | » | 502,4 faible. |
| γ...... | 497,3 | » | 497,4 |
| δ...... | 491 | » | 491,6 |
| ε...... | 481 | θ...... | 481,5 |
| ζ...... | 471,5 | ι...... | 472,5 |
| η...... | 466 | η...... | 466,3 |
| » | 464 | | 464,4 |

| Bandes réfrangibles. | | Lecoq de Boisbaudran. | |
|---|---|---|---|
| θ...... | 457,6 | ε...... | 457,6 |
| μ...... | 449,1 | δ...... | 449,2 |
| ν...... | 441,3 | ζ...... | 441,4 |
| » | 435 | » | 435 |
| ξ...... | 434 | α...... | 434,1 |
| π...... | 427,3 | β...... | 426,9 |
| ρ...... | 420 | γ...... | 420 |
| ς...... | 413,8 | » | 413,9 |
| τ...... | 409 | » | 409,3 |
| φ...... | 406 | » | 406,1 |
| ψ...... | 399,5 | » | 399,7 |

Le spectre de lignes de l'azote s'obtient avec la décharge disruptive. Il faut avoir soin d'employer du gaz pur, car l'oxygène ajoute ses raies à celle de l'azote, tandis qu'il ne modifie aucunement les bandes de ce métalloïde ne possédant pas lui-même de spectre primaire. Les déterminations de longueurs d'onde ont été faites par divers physiciens; nous donnons ici les raies du spectre de l'air de Thalén, qui concordent avec celles obtenues par nous avec l'ammoniaque sèche et la décharge disruptive.

| Spectre de lignes. | | | |
|---|---|---|---|
| | | 660,2 | » |
| | | 648,0 | » |
| Az α....... | ...... | 594,9 | » |
| | 1..... | 594,2 | » |
| | 2..... | 593,2 | » |
| | ...... | 592,9 | » |
| Az β....... | ...... | 576,7 | » |
| | ...... | 574,5 | » |
| | ...... | 571,1 | » |
| | ...... | 568,6 | » |
| | 1..... | 567,8 | » |
| | ...... | 567,5 | » |
| | 2..... | 566,6 | » |

Spectre de lignes.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Az γ | ...... | 554,9 | » |
| | ...... | 554,1 | » |
| | ...... | 553,4 | » |
| | ...... | 553,0 | » |
| | 1..... | 549,5 | » |
| | ...... | 547,9 | » |
| | ...... | 546,2 | » |
| | ...... | 545,3 | » |
| | ...... | 530,9 | Pl. et Hitt. |
| | | 516,4 | Pl. et Hitt. |
| Az δ | 1..... | 504,5 | » |
| | 2..... | 502,5 | » |
| | ...... | 501,5 | » |
| | ...... | 501,0 | » |
| | 3..... | 500,5 | » |
| | | 500,2 | » |
| | ...... | 499,3 | » |
| | ...... | 498,7 | » |
| | | 489,5 | » |
| Cachés par la dilatation de H β........... | | 485,8 | Huggins. |
| | | 484,9 | |
| | | 480,3 | » |
| | | 478,8 | » |
| | | 477,8 | » |
| Az ε | 1..... | 464,4 | » |
| | 2..... | 463,0 | Pl. et Hitt. |
| | ...... | 462,1 | » |
| | ...... | 461,3 | » |
| | ...... | 460,7 | » |
| | ...... | 460,1 | » |
| Bande.............. | | 455,3 | Pl. et Hitt. |
| Bande.............. | | 453 | Id. |
| Az ζ.............. | | 444,7 | » |
| Bande.............. | | 443 | » |
| | | 439,8 | » |
| | | 434,8 | Huggins. |

| Spectre de lignes. | | |
|---|---|---|
| Bande.............. | 423 | » |
| Bande.............. | 417 | Huggins. |
| | 409,4 | Huggins. |
| | 404,0 | » |
| | 399,5 | » |

*Phosphore.* — Que l'on tire des étincelles dans la vapeur de phosphore à la pression atmosphérique entre des électrodes d'aluminium, ou que l'on introduise le métalloïde dans un tube à gaînes et qu'on y fasse passer l'électricité à faible tension, l'on n'obtient qu'un seul et même spectre, composé de lignes brillantes et assez peu nombreuses dans le vert et l'orangé. Il nous a été impossible de produire un spectre de bandes, soit par voie électrique, soit par absorption, et cependant le phosphore traité comme le soufre dans la flamme d'hydrogène donne le beau spectre primaire signalé d'abord par Christofle et Beilstein. Sous l'influence de l'électricité, le phosphore ordinaire passe très-vite à la modification rouge; la première décharge en altère la couleur d'une manière très-sensible. Voici les longueurs d'onde des principales raies du spectre secondaire :

| | | Spectre de lignes. | Plücker. |
|---|---|---|---|
| | | 651 | 649,3 |
| | | 646 | |
| Ph α | 1. | 603,8 | 602,4 |
| | 2. | 601,7 | |
| | | 559 | |
| | | 554,5 | |
| Ph β | | 550,5 | |
| | | 546,3 | |
| Ph γ | | 542 | Se confond presque avec une raie du chlore. |
| | | 536,5 | |
| | | 533 | |

| | Spectre de lignes. | Plücker. |
|---|---|---|
| | 528,3 | |
| Ph δ | 524,5 | |
| | 493,5 | |
| Ph ε | 460 | 459,1 |
| | 459 | |

La coloration de la flamme de l'hydrogène dans sa portion peu chaude et très-réductrice est une réaction encore plus sensible pour le phosphore que pour le soufre. On peut donner au spectre fourni par cette flamme un grand éclat et une grande netteté, en refroidissant celle-ci à l'aide d'une couche d'eau, ou encore en projetant autour d'elle un courant assez vif d'air froid. On s'est assuré que l'effet de cette insufflation n'est un échauffement que pour la partie supérieure de la flamme et nullement pour le noyau. D'ailleurs, en écrasant la flamme phosphoreuse sur un corps de température variable, on voit la couche de lumière verte, qui se dépose sur ce corps lorsqu'il est froid, pâlir quand il s'échauffe et disparaître quand il est rouge. Un excès de phosphore ôte toute la netteté du spectre.

En refroidissant, à l'aide du courant d'air dans l'appareil de la *fig.* 5, *Pl. I*, une flamme phosphoreuse obtenue en faisant passer l'hydrogène sur un fragment de phosphore ou de perchlorure de phosphore, on rend le noyau vert clair assez lumineux pour qu'on distingue dans son spectre les bandes suivantes :

| | | Spectre de bandes. |
|---|---|---|
| Bande orangée....... | | 609, faible et vague, |
| | δ. | 599, maximum, dégradée vers le violet, |
| | | 590, faible, |
| | | 584, faible. |
| Bande jaune verdâtre.. | | 576, commencement, |
| | β. | 559, maximum, |
| | | 552, faible. |

Spectre de bandes.

| | | |
|---|---|---|
| Bande verte......... | α. | 547, id., dégradée vers le violet,<br>525, maximum, dégradée vers le rouge. |
| Bande verte........ | γ. | 511 |
| Bande faible......... | | 503 |
| | | 491 |
| | | 478 |
| | | 470 |

MM. Christofle et Beilstein ont décrit les bandes α, β et γ en leur donnant les lettres α, γ et β. D'après le choix de ces lettres, qui représentent ici l'ordre des intensités, on voit que les bandes les moins réfrangibles gagnent surtout en éclat lorsqu'on traite la flamme comme il est indiqué ci-dessus. De fait les bandes orangées ne se distinguent qu'en employant le courant d'air. De très-minimes quantités de phosphore, qui ne suffiraient pas à colorer sensiblement le noyau d'une flamme d'hydrogène ordinaire, sont accusées très-visiblement lorsqu'on se sert de notre appareil. Il se compose d'un simple bec de platine d'un millimètre de diamètre, autour duquel on amène le courant d'air produit par une trompe de laboratoire ou un soufflet d'émailleur.

Parmi les bandes du phosphore, celle marquée α coïncide avec une raie importante du spectre de lignes (524,5). La bande δ est un peu plus réfrangible que la double raie orangée (603,8 — 601,7). Quant à la ligne 542, elle ne correspond à aucune bande. D'un autre côté, la bande β correspond à une ligne excessivement faible, et la bande γ n'est en regard d'aucune raie. Ces bandes paraissent donc appartenir à un spectre particulier, — le spectre primaire. On n'a pu les obtenir par voie électrique avec le phosphore, mais on les a retrouvées dans le spectre de la combustion lente du phosphore volatilisé dans un courant d'hydrogène.

Pour produire ce dernier spectre, on fait passer de l'hydrogène pur sur quelques bâtons de phosphore tièdes et on laisse le courant gazeux s'écouler dans l'atmosphère par un tube vertical de 1 millimètre de diamètre. Il se forme à son orifice un cône faiblement lumineux, d'un jaune verdâtre, ayant l'apparence d'une flamme, avec son enveloppe brillante et son noyau sombre, mais ne dégageant pas de chaleur sensible. On peut écraser cette flamme d'un nouveau genre contre une feuille de papier, et examiner au spectroscope la couche lumineuse par sa tranche. Le spectre est continu, mais les bandes $\alpha$ et $\beta$ s'y détachent en clair; la bande $\gamma$ y est indiquée. Ce sont sans doute les premières bandes connues d'un spectre de combustion lente.

Lorsqu'on chauffe davantage le phosphore et qu'on souffle sur la flamme froide, celle-ci, loin de s'éteindre, prend une apparence brillante et singulière; elle se surmonte d'une flamme plus vive, où le phosphore brûle complétement, mais sans toutefois allumer le jet d'hydrogène; de façon que le même courant de gaz mêlé de vapeur peut brûler de trois manières différentes (*fig.* 8, *Pl. I*).

*Arsenic.* — L'arsenic et l'antimoine ont été étudiés par tous les physiciens qui se sont occupés de spectres de métaux; les longueurs d'onde ont été déterminées par M. Thalén : c'est pourquoi il nous a paru inutile de recommencer un travail fait dans des conditions de précision que nous ne saurions atteindre.

*Bore.* — Le spectre du bore obtenu par voie électrique, en examinant l'étincelle disruptive éclatant dans le chlorure et le fluorure de bore, ne nous a pas offert assez de netteté pour des déterminations de longueurs d'onde. Le spectre du chlore domine dans le premier cas; dans le second, on découvre presque toujours le spectre du silicium dû à l'attaque du verre par l'acide fluorhydrique

libre. Une ligne jaune paraît être caractéristique du bore: c'est celle qui correspond à la longueur d'onde 581 (?).

Les vapeurs de chlorure ou de fluorure de bore amenées dans la flamme de l'hydrogène la colorent très-vivement en vert. Le spectre de la flamme verte est celui de l'acide borique, car la coloration verte ne se produit que dans les zones oxydantes. Il est composé de bandes diffuses et brillantes dont les milieux correspondent approximativement aux longueurs d'onde suivantes :

Spectre primaire.

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 640 | β..... | 520 |
| | 620 | | 491 |
| | 603 | | 470 |
| γ....... | 580 | | 454 |
| α....... | 548 maximum, bord gauche. | | » |

On obtient encore le même spectre en volatilisant l'acide borique lui-même dans une flamme quelconque.

*Carbone.* — Pour cet élément, les résultats de l'analyse spectrale sont encore douteux, car on n'a pu obtenir le spectre du carbone dans des conditions où l'on soit sûr que ce corps soit seul lumineux. Néanmoins, on a décrit et dessiné un spectre que l'on observe en faisant éclater l'étincelle disruptive dans tous les composés carbonés, que l'on retrouve dans la flamme du chalumeau, et rien ne peut faire penser que ce spectre ne soit réellement celui du carbone libre. Il est composé de bandes sillonnées par de nombreuses lignes noires et présente tous les caractères des spectres primaires. Il ne faut pas s'en étonner : un corps aussi fixe que le charbon doit offrir à la température élevée de l'étincelle disruptive un spectre analogue à ceux que les corps de volatilité moyenne offrent à des températures inférieures. De plus, les atomes de carbone se groupent en-

semble avec une grande facilité, et le spectre de leurs assemblages doit être pareil à celui des corps composés.

Nous avons fait éclater l'étincelle d'une grosse jarre électrique mise en communication avec la bobine dans un tube de forme particulière traversé par un courant de gaz d'éclairage ou de cyanogène. Le dépôt de charbon qui se produit en grande abondance n'empêche pas l'observation, grâce à la forme du tube, qui est représentée dans la *fig.* 7, *Pl. I.* Nous avons distingué avec une grande netteté les lignes noires signalées par Morren; mais elles n'ont pas toutes la régularité que leur attribuait ce savant. Du reste, nous avons retrouvé cette irrégularité de détail chaque fois que nous avons regardé un spectre primaire avec un fort grossissement. Voici les positions de quelques-unes des lignes observées :

Spectre primaire.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cα....... | | 618 | environ. |
| | | 612 | |
| | | 610 | |
| | | 605 | |
| Cβ....... | 1..... | 563 | |
| | 2..... | 558,5 | |
| | 3..... | 554 | |
| | | 550 | |
| | | 547 | |
| Cγ....... | 1..... | 516,3 | |
| | 2..... | 513 | |
| | | 510 | |
| | | 506 | |
| Cδ....... | | 474 | |
| | | 472 | |
| | | 470 | |
| | | 468,7 | |
| | | 467,5 | |
| Cζ....... | | 427 | |

Nous avons toujours observé les raies de l'acétylène dans les hydrocarbures et celles de l'azote dans le cyanogène. La combustion des hydrocarbures et du cyanogène (ce dernier dans l'oxygène pur) donne un spectre tout à fait analogue au précédent, sauf dans la partie violette. La raie $C\zeta$ est remplacée par une raie très-vive au n° 431 ; elle est suivie dans la partie réfrangible de fines cannelures qui s'étendent jusqu'à 420. La même modification se produit lorsqu'on abaisse la température de l'étincelle en raréfiant le gaz.

Du reste, les composés carbonés donnent lieu aux apparences spectrales les plus diverses, et ils ont occasionné bien des erreurs : ainsi il est presque impossible de faire un tube de Geissler qui ne présente, lorsque le vide est bien fait, les bandes attribuées par Angström à l'oxyde de carbone. Il faut, pour se mettre à l'abri de cette impureté, opérer comme il a été dit au commencement du Mémoire et brûler des matières carbonées qui peuvent adhérer à la paroi des tubes dans un courant d'oxygène. Sans cette précaution, on constate dans le spectre la présence de bandes dégradées vers le violet et répondant aux longueurs d'onde suivantes :

| | | Angström. |
|---|---|---|
| ........ | 606 | » |
| $CO\alpha$..... | 561 | 560,9 |
| $CO\beta$..... | 519,5 | 519,6 |
| $CO\gamma$..... | 483,2 | 483,4 |
| $CO\delta$..... | 450,5 | 451 |

La facilité avec laquelle on obtient ce spectre rend trèspénible la recherche de l'oxyde de carbone par l'analyse prismatique ; ce sont les difficultés que nous avons éprouvées à caractériser ce gaz dans les fers météoriques qui nous ont amené à la méthode de purification des tubes par l'oxygène.

Nous avions espéré trouver dans le gaz occlus dans les

fers météoriques une substance caractérisée par la belle raie vert jaune de l'aurore boréale. Pour cela, nous avons introduit un morceau du fer de Lenarto dans un tube de Geissler, et nous y avons fait le vide en chauffant le minéral.

Le spectre a été celui de l'oxyde de carbone. La raie CO$\alpha$ est très-voisine de la raie cherchée, mais elle ne coïncide pas avec elle. Comme l'oxyde de carbone a déjà été signalé par Graham dans le gaz occlus par le fer de Lenarto, le résultat n'avait rien d'intéressant : nous avons cependant voulu recommencer l'opération pour nous assurer de l'origine de nos raies. Un essai à blanc prouva que le spectre de l'oxyde de carbone se manifeste toujours lorsqu'on chauffe un tube de Geissler sans précaution spéciale.

On recommença l'opération, après avoir balayé celui-ci au rouge avec de l'oxygène, et les raies disparurent.

On enferma alors dans l'appareil un nouvel échantillon de fer soigneusement nettoyé avec de l'eau distillée et de l'émeri, et l'on constata que, tant que celui-ci n'était pas chauffé, les raies de l'oxyde de carbone n'apparaissaient pas.

On chauffa la météorite : le manomètre baissa de 2 millimètres, et les raies CO$\alpha$, $\beta$, $\gamma$ et $\delta$ apparurent avec une grande netteté. La question était donc résolue et l'analyse spectrale avait confirmé les assertions de Graham; mais on n'avait pu découvrir ce qu'on cherchait, c'est-à-dire la substance qui produit la lumière blanc verdâtre des rayons de l'aurore polaire.

Si l'on fait éclater de longues étincelles électriques dans la vapeur d'alcool, sous la tension que celle-ci possède à 15 degrés, on remarque plusieurs particularités curieuses. L'étincelle provient-elle de la machine de Holtz, elle apparaît aux électrodes comme composée de courts traits de feu blanc rosé réunis entre eux par des portions d'au-

réole d'un vert violacé. Sous l'influence des décharges la pression augmente, les traits de feu se rejoignent et l'auréole disparaît. La source électrique est-elle au contraire une bobine d'induction, l'auréole apparaît aux pôles et le trait de feu, brisé le plus souvent en plusieurs portions, dans l'espace interpolaire. Cette diversité d'apparence tient évidemment à la température très-différente des électrodes dans les deux cas. Quoi qu'il en soit, les spectres des deux portions de l'étincelle sont tout à fait distincts; on peut les étudier comparativement à l'aide d'une lentille de projection. La *fig.* 11 de la *Pl. I* représente une telle comparaison.

Comme on le voit, l'auréole présente surtout les raies les plus réfrangibles de l'oxyde de carbone $\beta$, $\gamma$, $\delta$, tandis que le trait de feu ne donne que les bandes de l'hydrogène et du carbone.

La vapeur du phénol offre des phénomènes semblables, mais plus bizarres. A la température ordinaire et, par conséquent, pour une tension de vapeur excessivement petite, on aperçoit une auréole verte et un trait de feu devenu globulaire et d'un blanc rosé au voisinage des électrodes. Les spectres de ces deux parties de la décharge sont ceux du carbone et de l'oxyde de carbone. Vient-on à chauffer, on voit l'étincelle dans le tube devenir filiforme, verte et rouge; mais il faut pour cela qu'il y ait seulement une très-légère interruption dans le circuit, c'est-à-dire que l'électricité ait fort peu de tension. Si l'on fait croître celle-ci, l'étincelle devient une véritable auréole; elle est verte, mais ses extrémités sont d'un blanc rosé éblouissant. Les lueurs polaires se rejoignent pour une très-forte tension, sous la forme d'un gros trait de feu. La partie verte donne le spectre de l'oxyde de carbone avec celui du carbone.

L'étincelle disruptive d'une jarre électrique, en éclatant dans l'acide carbonique sous la pression ordinaire, donne les spectres superposés du carbone et de l'oxygène. Les

raies du carbone sont excessivement fines; celles de l'oxygène sont au contraire très-brillantes, surtout dans la partie violette (de 400 à 500), qui n'est composée que des raies de ce métalloïde et de C $\zeta$. Nous ne décrirons pas les apparences que prend successivement ce spectre par un abaissement de tension, elles ont été d'ailleurs étudiées récemment par M. Wüllner. Ce sont des spectres de composés et nous nous occupons surtout ici de corps simples.

*Silicium.* — Ce métalloïde peut être traité comme les métaux. L'étincelle d'une bobine d'induction éclatant entre deux pôles de silicium donne un beau spectre, où MM. Troost et Hautefeuille ont distingué de nombreuses raies caractéristiques : le dessin primitif de Kirchhoff ne contenait que deux raies nébuleuses dont l'une est due au plomb. Nous avons retrouvé les raies du silicium dans tous ses composés haloïdes. Voici les longueurs d'onde des raies que nous avons observées :

| | Spectre électrique. | | Plücker. |
|---|---|---|---|
| Si $\alpha$..... | 637<br>635 | | 632,9 |
| Si $\beta$..... | 599,3<br>597 | | 597,8 |
| Si $\gamma$..... | 505,8<br>504 | | 505<br>503,6 |
| Si $\delta$..... | 443<br>441 | vague. | |
| Si $\varepsilon$..... | 413 | | |
| Si $\zeta$..... | 389 | vague. | |

On peut déterminer facilement le spectre précédent en comparant ceux du chlorure de silicium et du fluorure de silicium, deux corps qui se prêtent très-bien à l'expérimentation dans les tubes excitateurs.

Nous avons essayé de produire un spectre de combustion du silicium, mais les résultats ont varié suivant le composé

haloïde mis en expérience; par conséquent nous ne pouvons être certain d'avoir observé le spectre du corps simple lui-même. A. Mitscherlich s'était contenté de faire brûler un mélange d'hydrogène et de fluorure de silicium. Il a obtenu un spectre continu; s'il s'était servi de chlorure de silicium, il aurait remarqué la coloration jaune verdâtre du noyau de la flamme et en aurait décrit le spectre. Il est vrai que celui-ci a besoin, pour apparaître avec toute sa netteté, d'une injection d'air autour de la flamme, circonstance dans laquelle on ne se plaçait pas il y a quelques années. Nous avons fait l'expérience avec le chlorure et le bromure de silicium froids, et avec l'iodure légèrement chauffé; nous devons les échantillons de ces derniers produits à la bienveillante obligeance de M. Friedel. En opérant dans l'appareil qui nous avait servi pour le phosphore, nous avons observé des spectres de bandes dont la plupart des éléments se correspondent, comme position sinon comme éclat. On trouvera plus bas les longueurs d'onde des milieux de ces bandes. On n'a pu les produire avec l'hydrogène silicé, dont la décomposition dans la flamme est pourtant facile. Elles ne coïncident pas d'ailleurs avec les raies du spectre électrique décrit ci-dessus.

Spectre de combustion.

| Chlorure de silicium. | | Bromure de silicium. | | Iodure de silicium. | |
|---|---|---|---|---|---|
| 622 | | 620 | | 620 | |
| 612 | } faible. | » | | » | |
| 605 | | 605 | très-faible. | » | |
| 595 | | 595 | | 595 | |
| 587 | } faible. | » | | » | |
| 578 | | 579 | faible. | » | |
| 567 | δ | 567 | | 567 | |
| 559 | } faible. | 556 | } faible. | » | |
| 551 | | 548 | | 551 | faible. |
| 545 | β | 545 | | 545 | |

Spectre de combustion.

| Chlorure de silicium. | | Bromure de silicium. | | Iodure de silicium. |
|---|---|---|---|---|
| 537 | faible. | 535 | faible. | 533 faible. |
| 527 | | 527 | | » |
| 522 | α | 522 | | 522 |
| 514 | faible. | » | | » |
| 507 | | 507 | | 507 |
| 501 | γ | 501 | | » |
| 495 | très-faible. | 495 | très-faible. | 495 |
| 487,5 | ε | 487,5 | faible. | 488 |
| 481 | | » | | » |
| 474 | très-faible. | 477 | faible. | |
| 469 | | | | |
| 465 | très-faible. | | | |
| 457 | faible. | | | |
| 452 | très-faible. | | | |
| 446 | faible. | | | |

Les vapeurs des composés haloïdes du silicium deviennent facilement lumineuses sous l'influence de l'électricité; et l'expérience des tubes lumineux par frottement n'avait jamais présenté l'éclat que l'on obtient aujourd'hui en introduisant dans ceux-ci, comme le fait M. Alvergniat, des traces de chlorure ou de bromure de silicium. La vapeur saturée de bromure de silicium à la température ordinaire conduit même fort bien l'électricité de faible tension. On aperçoit une auréole diffuse entre les électrodes dont la négative s'entoure d'une belle gaîne jaunâtre. Le spectre de cette couche lumineuse est continu. Il présente un maximum d'éclat dans le jaune vert 550-560, et un autre renforcement de lumière dans l'indigo. Pour observer ce spectre dans toute sa pureté, il faut qu'il n'y ait pas trace de trait de feu : pour obtenir ce résultat, on unit les électrodes directement avec les peignes de la machine de Holtz. S'il y a la moindre interruption dans le circuit, le trait de feu apparaît dans l'auréole et les raies du brome et du

silicium dans le spectre. Outre l'intérêt qui s'attache à la production d'un spectre continu à de si basses températures, l'expérience précédente nous paraît instructive à un autre titre : elle tend à prouver que ce n'est pas le bromure de silicium qui est lumineux dans la flamme de l'hydrogène, car il devrait sans doute aussi fournir un spectre continu. Le spectre de combustion des composés silicés haloïdes pourrait donc être celui du silicium lui-même, modifié par les conditions de l'expérience.

*Étain.* — Nous rattacherons aux métalloïdes un métal dont les composés volatils jouissent de propriétés analogues à celles des précédents. Mais nous ne décrirons en aucune façon le spectre bien connu de l'étain lui-même. Lorsqu'on volatilise dans le courant d'hydrogène une très-petite quantité de perchlorure d'étain, la flamme se colore en bleu, elle répand des fumées d'acide stannique qui s'illuminent en blanc à sa périphérie, enfin son noyau paraît constitué de deux cylindres concentriques dont l'un, placé à l'intérieur, est bleu, et dont l'autre est faiblement coloré en carmin. On peut analyser séparément ces diverses lumières sans modifier leur disposition ; il suffit d'envoyer sur la fente du spectroscope l'image de la flamme. Le spectre qu'on observe est dessiné dans la *fig.* 10, *Pl. I.* Le cylindre intérieur donne un spectre continu ; la flamme bleue, un spectre primaire rendu confus par la combustion et présentant les bandes suivantes :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| de 615 | 532 | | de 450 | bande triple |
| | de 520 | | | |
| à 580 (maximum) | à 497 (maximum) | | à 439 | |
| 566 | av. max. en 516 et 510 | | de 433 | id. |
| 563 | de 494 | | à 424 | |
| 556 | à 480 (maximum) | | | |
| de 545 | de 470 | faible. | de 414 | faible et vag. |
| à 537 (maximum) | à 460 | | à 408 | |

Quant au cylindre carmin, il donne une raie unique en 610, précédée d'une bande diffuse en 618. La position de la raie coïncide avec Li $\beta$.

Il suffit de refroidir la flamme avec le courant d'eau pour obtenir dans les couches voisines du corps froid une belle coloration rouge fournissant uniquement la raie nouvelle. Celle-ci, il est à peine nécessaire de le faire remarquer, ne saurait être due au lithium, car elle serait alors accompagnée de Li $\alpha$ et se produirait exclusivement dans la partie chaude de la flamme et non pas dans sa partie froide; d'ailleurs on ne s'expliquerait pas la présence de la lithine dans les vapeurs émises par le chlorure d'étain à la température ordinaire et dans tous les composés stanniques.

Si l'on opère avec de l'hydrogène ayant passé sur des fragments de bromure d'étain légèrement chauffés, ou si l'on approche de la flamme précédente une goutte de brome, le noyau primitivement bleu se colore en vert clair sans que la flamme elle-même cesse d'être bleue et de donner le spectre décrit précédemment. Le noyau vert donne un spectre continu; dans la flamme refroidie, la couleur verte apparaît au contact immédiat du corps froid, et avec un éclat qui la ferait attribuer au phosphore, si l'on négligeait d'en examiner le spectre. A côté de la couche verte, et dans des régions moins froides, on trouve la couche carmin qui fournit la raie en 610.

L'iodure d'étain donne des résultats semblables : le noyau est jaunâtre, son spectre est continu. D'après ces expériences, les divers composés volatils de l'étain, introduits dans la flamme de l'hydrogène, donnent chacun trois spectres, dont deux leur sont communs, et dont le troisième est continu. Le premier correspond à une température médiocrement élevée et à une atmosphère réductrice : c'est peut-être le spectre *primaire* de l'étain caractérisé par la bande étroite en 610. Le second se produit à une

température supérieure, et dans la zone de combustion ; il est dû à l'oxyde d'étain. Le troisième correspond à une température très-basse : il est continu et semble fourni par le sel non décomposé.

## Résumé.

Nous avons, dans ce travail, déterminé les longueurs d'ondulation des principales raies des métalloïdes, et sans prétendre à l'exactitude que donnent les réseaux ou les spectroscopes polyprismatiques, nous pensons que nos dessins pourront rendre aux chimistes le même service que les planches d'analyse spectrale de MM. Bunsen et Kirchhoff.

Nous avons fait voir que l'hydrogène n'a qu'un spectre ; et les incertitudes que présente l'emploi des tubes de Geissler ont disparu, grâce à un appareil dans lequel le gaz est en contact avec le verre seulement.

Nous avons comparé le spectre d'absorption du brome et de l'iode à leur spectre électrique, et cette comparaison nous semble mettre hors de doute la possibilité des spectres doubles.

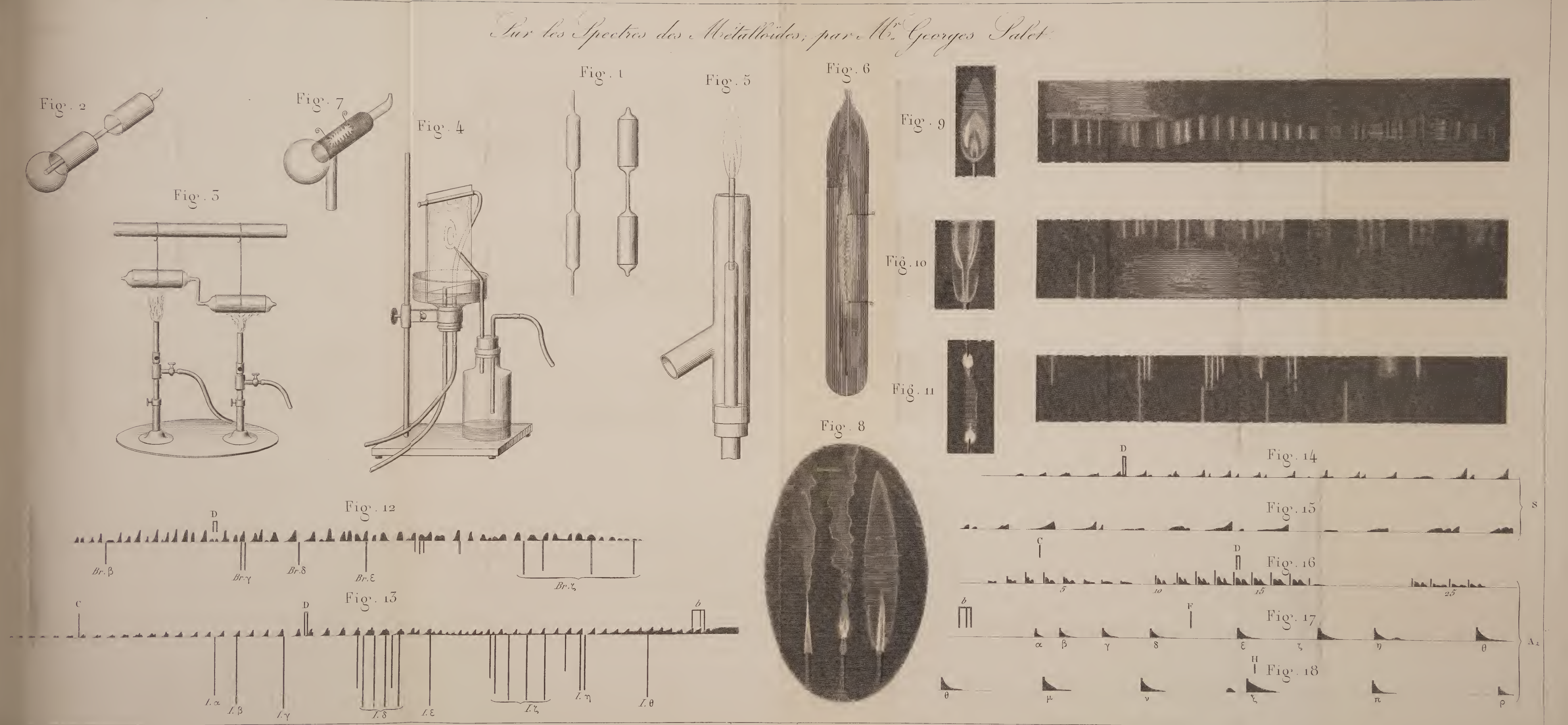
Ces deux corps nous ont présenté une particularité curieuse, celle de pouvoir, à l'état de vapeur, être chauffés *au rouge*.

Nous avons obtenu, par voie électrique, un spectre primaire de l'iode correspondant à son spectre d'absorption.

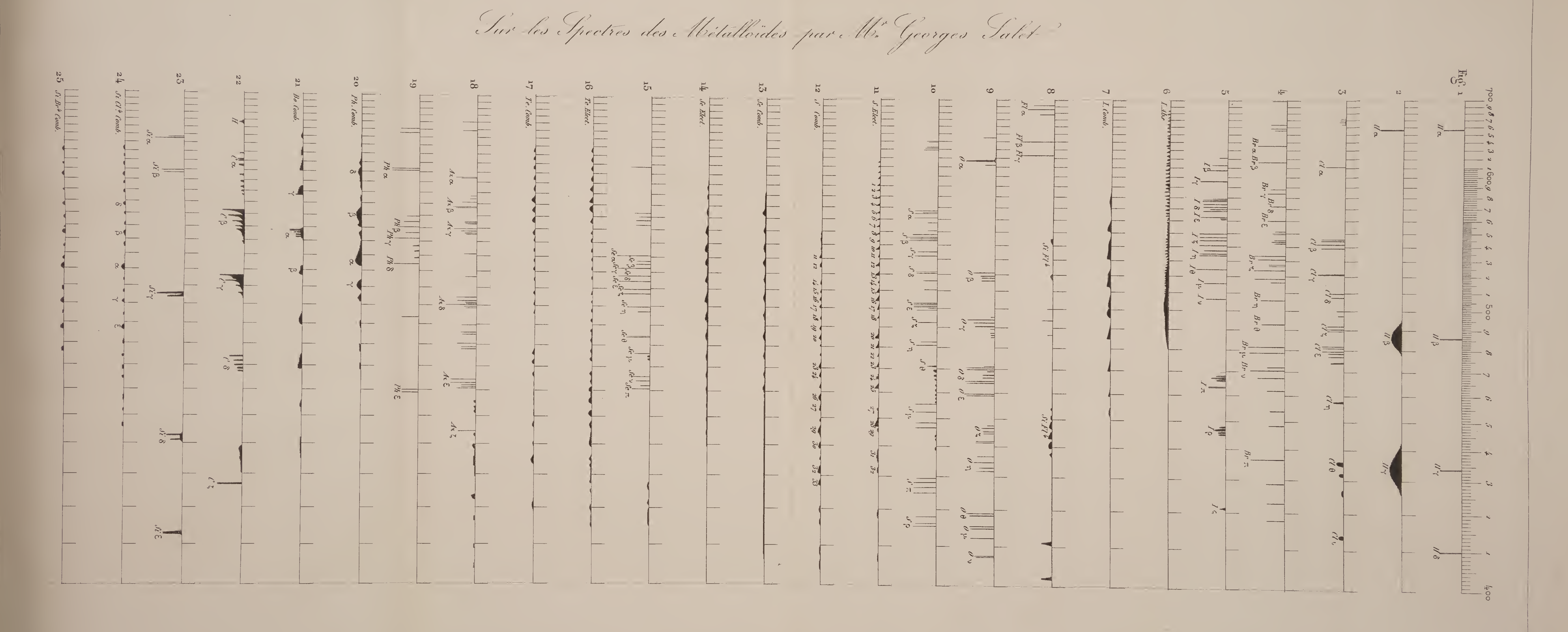
Le soufre, le sélénium et le tellure nous ont offert des spectres de combustion très-analogues aux spectres primaires obtenus par voie électrique, mais différant essentiellement des spectres de lignes.

Nous avons signalé le spectre d'absorption de la vapeur de soufre.

Nous avons donné une méthode de recherche spectroscopique du soufre, et étudié l'influence du refroidissement sur certaines flammes.


Sur les Spectres des Métalloïdes, par Mr Georges Salet.
Fig. 1
Fig. 2
Fig. 3
Fig. 4
Fig. 5
Fig. 6
Fig. 7
Fig. 8
Fig. 9
Fig. 10
Fig. 11
Fig. 12
D
Br. β
Br. γ
Br. δ
Br. ε
Br. ζ
Fig. 13
C
D
b
I. α
I. β
I. γ
I. δ
I. ε
I. ζ
I. η
I. θ
Fig. 14
Fig. 15
S
Fig. 16
C
D
5
10
15
25
Fig. 17
b
F
α
β
γ
δ
ε
ζ
η
θ
A₂
Fig. 18
H
θ
μ
ν
ξ
π
ρ

# Sur les Spectres des Métalloïdes par Mr Georges Salet



Legay imp. rue de la Bûcherie 1, à Paris.

Dulos sc.

Nous avons produit le spectre primaire de l'azote avec différents corps qui n'ont absolument de commun que l'azote; nous pensons donc avoir démontré qu'il appartient bien réellement à ce métalloïde.

Le spectre du phosphore dans la flamme de l'hydrogène a été obtenu dans des circonstances qui en augmentent beaucoup la netteté et l'éclat. La sensibilité de la méthode spectrale pour la recherche du phosphore dans des cas d'empoisonnement est donc aussi notablement accrue. La flamme froide due à la combustion lente du phosphore entraîné par l'hydrogène a été signalée et étudiée au spectroscope.

Enfin nous avons décrit, comme présentant plusieurs particularités curieuses, les spectres des composés du silicium et ceux des combinaisons de l'étain.

## NOUVELLES ÉTUDES SUR L'ACIDE PROPIONIQUE;

PAR MM. ISIDORE PIERRE ET ÉD. PUCHOT.

Après avoir mis hors de doute, il y a plusieurs années, l'existence, comme espèce chimique distincte et très-stable, de l'alcool propylique produit dans la fermentation alcoolique, soit dans les conditions industrielles, soit dans les conditions économiques ordinaires de la préparation de boissons usuelles, telles que le cidre, nous nous sommes proposé d'étudier, d'une manière plus circonstanciée, l'acide qu'on peut obtenir par l'oxydation de cet alcool, afin de comparer les propriétés de cet acide avec celles de l'acide obtenu par des procédés divers assez compliqués, et désigné sous le nom d'acide *métacétonique* ou d'acide *propionique*.

La quantité importante d'alcool propylique *pur* que nous avions obtenue nous permettait d'opérer sur une

échelle assez considérable, et il en résultait, pour nous, de plus grandes chances d'obtenir l'acide dans un état de plus grande pureté.

C'est ainsi que nous avions préparé en assez grande quantité le propionate de potasse, et les propionates éthylique, propylique et butylique.

Nous avons suivi, pour préparer l'acide propionique, deux procédés distincts, bien que fondés en principe, l'un et l'autre, sur la même réaction fondamentale, l'oxydation de l'alcool propylique par un mélange d'acide sulfurique, d'eau et de bichromate de potasse ([1]).

Dans le premier procédé, nous combinions les proportions relatives des corps réagissants, de manière à obtenir la plus forte proportion possible d'acide propionique sous la forme de propionate propylique.

Dans le second procédé, au contraire, nous tâchions d'éviter la production du propionate propylique en produisant la plus forte proportion possible d'acide propionique libre en dissolution dans le mélange oxydant.

*Premier procédé.* — Lorsqu'on fait réagir sur de l'alcool propylique pur un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique convenablement étendu d'eau, la température s'élève beaucoup, si l'on n'a pas soin de refroidir le mélange des corps réagissants, ou si le mélange est effectué trop rapidement ; il se dégage alors, entre autres produits volatils, de l'aldéhyde propylique.

Après divers essais plus ou moins satisfaisants, nous avons adopté, pour cette préparation, les proportions et les dispositions suivantes :

On mélangeait d'abord 500 grammes d'acide sulfurique ordinaire avec 1500 grammes d'eau; lorsque le mélange était refroidi, on y ajoutait 254 grammes d'alcool pro-

([1]) Nous n'avons pas besoin de répéter ici que nous avons toujours eu soin de n'employer, comme matière première, que de l'alcool propylique pur.

pylique pur, et le tout était versé dans un grand bocal à large ouverture d'environ 4 litres de capacité.

Le bocal étant placé dans une auge ou dans une caisse où l'on faisait arriver un courant d'eau froide, on y introduisait peu à peu, et par petites quantités à la fois, en *agitant constamment*, 370 grammes de bichromate de potasse en poudre fine.

Nous avions cru d'abord que le bocal devait être entouré d'un mélange réfrigérant pour la bonne réussite de l'opération ; mais l'expérience est venue nous démontrer, plus tard, qu'un courant continu d'eau froide à 12 ou 13 degrés était suffisant, beaucoup plus commode et bien plus économique.

Pour aller plus vite, nous opérions à la fois sur deux bocaux semblables, placés côte à côte, et dont les agitateurs, mus verticalement, étaient rendus solidaires au moyen d'une corde enroulée sur une poulie fixe, disposition qui avait en outre l'avantage de rendre l'agitation plus facile et moins pénible.

Lorsque l'opération était terminée, ce qui arrivait habituellement au bout d'environ deux heures et demie à trois heures, le mélange étant froid, on voyait se rassembler à la surface une couche de plus faible densité que le reste, et qu'on séparait au moyen d'un entonnoir à robinet.

Cette couche surnageante se compose principalement de propionate propylique, contenant de l'aldéhyde propylique et une certaine quantité d'alcool non transformé.

Lorsque, après un repos suffisant, il s'était effectué, après cette séparation, un dépôt salin au fond des bocaux, on en décantait le liquide clair qu'on soumettait à la distillation jusqu'à ce que la liqueur condensée n'offrît plus trace de pellicule surnageante, ce qui arrivait ordinairement lorsque la température s'élevait, dans la cornue, à 102 degrés environ.

Le liquide supérieur provenant de cette distillation était réuni à celui qu'on avait déjà séparé au moyen de l'entonnoir à robinet; le liquide inférieur, très-acide, mais exempt d'acide sulfurique, était mis de côté pour être saturé par la potasse; c'était de l'acide propionique étendu de beaucoup d'eau.

Le rendement total en produit éthéré brut n'a jamais dépassé, dans nos opérations, 76 pour 100 de l'alcool employé; il est souvent descendu à 60 ou 65 pour 100.

Traité dans une cornue tubulée, munie d'un tube entonnoir effilé, par la potasse caustique hydratée additionnée de deux fois son poids d'eau, le propionate propylique, amené goutte à goutte sur la potasse, s'y transforme en propionate de potasse qui reste dans la cornue et en alcool propylique régénéré qui distille.

Lorsque le propionate propylique est complétement exempt d'alcool, la réaction peut ne pas se manifester immédiatement; on la facilite par une addition d'alcool propylique dans la cornue. Il faut éviter avec soin de laisser accumuler une trop grande quantité d'éther, parce qu'il en pourrait résulter une réaction subite assez violente pour produire une explosion.

Comme une certaine quantité d'éther peut distiller sans avoir été décomposée par la potasse, surtout si l'on n'a pas eu la précaution d'ajouter de l'alcool, il est utile, pour en perdre le moins possible, de repasser, soit sur la même potasse, si elle n'est pas épuisée, soit sur la potasse neuve destinée à une opération suivante, le liquide qui a distillé, en ayant soin, comme la première fois, d'éviter l'accumulation d'une trop grande quantité de liquide avant la manifestation de la réaction.

Par une addition d'eau, à la fin de l'opération, on facilite la distillation des dernières traces d'alcool propylique régénéré.

Desséché, puis fondu avec précaution et coulé, le pro-

pionate de potasse ainsi obtenu se présente avec une apparence nacrée ; il est un peu gras au toucher, rappelant, par son aspect, l'acétate de potasse fondu.

C'est ce propionate de potasse, dont nous avons préparé plusieurs kilogrammes, qui nous a servi pour la préparation des propionates éthylique et butylique, ainsi que du propionate propylique identique avec celui que nous avions obtenu par oxydation incomplète de l'alcool propylique.

C'est de ce même propionate de potasse que nous avons pu séparer ensuite de l'acide propionique, en traitant le sel avec ménagement par l'acide sulfurique.

Le procédé que nous venons de décrire peut être avantageux lorsqu'on se propose d'acidifier d'autres alcools, ou lorsqu'il s'agit de préparer le propionate propylique; mais il avait, au point de vue spécial de la production de l'acide propionique, l'inconvénient de donner un trop faible rendement ; c'est ce qui nous l'a fait abandonner.

*Deuxième procédé.* — Nous avons augmenté assez les proportions du mélange oxydant pour transformer aussi complétement que possible l'alcool en acide propionique libre, et nous avons fini par adopter les proportions suivantes, en nous servant du même appareil :

On dissolvait d'abord, pour chacun des deux bocaux, 400 grammes de bichromate de potasse dans 1100 grammes d'eau, additionnés de 50 grammes d'acide sulfurique; puis, en agitant constamment, on faisait arriver goutte à goutte, dans le liquide précédent, un mélange préalablement refroidi de 500 grammes d'eau, 500 grammes d'acide sulfurique et 122 grammes d'alcool propylique.

Lorsque l'opération était terminée, il se formait assez vite, dans le mélange acide des bocaux, un dépôt salin violet, grenu. L'eau mère acide qui surnageait renfermait l'acide propionique formé. Après y avoir ajouté les eaux de lavage du dépôt grenu, on soumettait le tout à la distilla-

tion jusqu'à ce que la matière restant dans la cornue devînt sirupeuse et disposée à mousser, ce qui avait habituellement lieu vers 113 ou 114 degrés; à cette température, dans les conditions où nous nous étions placés, il ne passait pas encore, à la distillation, d'acide sulfurique en quantité appréciable.

Au point de vue spécial de la préparation de l'acide propionique, ce procédé est beaucoup plus productif que le premier; il peut fournir, lorsqu'il est pratiqué avec soin, 75 à 76 d'acide propionique pour 100 d'alcool employé.

L'acide propionique aqueux ainsi obtenu était neutralisé ensuite, soit par la potasse, soit par la baryte, selon celui des deux sels qu'on voulait obtenir.

### *Préparation de l'acide propionique au maximum de concentration.*

C'est du propionate de potasse préparé par l'un ou l'autre de ces deux procédés que nous avons extrait l'acide propionique dont nous avons fait l'étude.

Pour extraire l'acide du propionate de potasse, on peut traiter ce dernier par l'acide sulfurique en proportion comprise entre une et deux fois son équivalent, c'est-à-dire que cette quantité d'acide sulfurique doit être comprise entre 44 et 88 pour 100 du poids du propionate, après avoir ajouté préalablement à celui-ci une petite quantité d'eau, environ 8 à 10 pour 100.

Il se dégage beaucoup de chaleur pendant l'addition de l'acide, qui doit être faite lentement et par très-petites quantités à la fois, en attendant, chaque fois, pour en ajouter d'autre, que la température se soit abaissée et que l'agitation ait rendu le mélange aussi uniforme que possible. En versant l'acide sulfurique trop rapidement, on s'exposerait, soit à des accidents, soit à perdre par volatilisation une quantité notable d'acide propionique, soit à

en dénaturer une autre partie sous l'influence de l'acide sulfurique ainsi chauffé.

Lorsque le premier équivalent d'acide sulfurique a été ainsi introduit dans le mélange, une nouvelle addition ne détermine plus la même élévation de température, et il faut l'intervention d'une douce chaleur pour maintenir la température d'environ 80 degrés, qui paraît la plus favorable à la séparation de l'acide propionique. Il se sépare bientôt du mélange un liquide jaunâtre qui se rassemble à la partie supérieure, et la couche saline inférieure, d'abord plus ou moins pâteuse, se solidifie. Lorsque la couche liquide surnageante ne paraît plus augmenter par une nouvelle addition d'acide, on peut la décanter après quelques instants de repos. Elle est formée, en très-grande partie, d'acide propionique. En traitant de nouveau le résidu salin par un peu d'acide étendu à chaud, on peut en séparer souvent encore une petite quantité d'acide propionique qu'on ajoute à la première.

Lorsque l'acide propionique brut ainsi décanté est complétement refroidi, il se prend presque toujours en masse cristalline : c'est peut-être ce qui a fait attribuer d'une manière générale à l'acide propionique (métacétonique) la propriété de cristalliser à froid. Mais, lorsqu'on soumet à la distillation cette couche liquide cristallisable d'acide propionique brut ainsi obtenu, il reste dans la cornue un résidu solide dans lequel prédomine le sulfate de potasse, qui en forme la presque totalité, et le liquide condensé par la distillation n'a jamais conservé, après cette première purification, la propriété de cristalliser à la température ordinaire.

Nous n'avons jamais observé cette solidification que sur de l'acide impur, contenant en dissolution un sel cristallisable ; mais nous avons constaté qu'une assez faible proportion de bisulfate de potasse suffit souvent pour provoquer cette cristallisation.

Le produit de la première rectification de l'acide brut est complétement incolore, mais ce n'est pas de l'acide monohydraté ; il contient alors une proportion d'eau qui peut varier notablement d'une opération à une autre.

En le soumettant à une rectification ménagée, en fractionnant les produits successifs de la distillation, on reconnaît que les premières parties condensées au-dessous de 115 degrés sont très-aqueuses et ne contiennent que fort peu d'acide propionique ; celles qui passent de 115 à 125 degrés, quoique plus riches en acide, sont encore très-aqueuses. La température s'élève alors assez rapidement jusque vers 135 degrés ; on ralentit un peu le feu, jusqu'à ce que la température reste sensiblement stationnaire, ce qui a lieu un peu au-dessus de 140 degrés. Le produit qui distille alors est de l'acide propionique monohydraté presque pur, et la température ne s'élève plus que de quelques degrés seulement, même à la première reprise, jusqu'à la fin de la rectification.

Dans nos opérations, nous avons jugé le produit recueilli au-dessous de 115 degrés trop pauvre pour le soumettre à une nouvelle reprise, et nous l'avons employé à la préparation des propionates.

En reprenant avec soin, et à plusieurs reprises, les liquides recueillis au-dessus de 115 degrés, nous en avons obtenu encore une certaine quantité d'acide bouillant vers 140 degrés.

La reprise du produit bouillant au-dessus de 140 degrés fournit en abondance, et presque exclusivement, un acide bouillant très-régulièrement à 141°,5, sous la pression de 760 millimètres. Nous avons dû le considérer comme étant l'acide propionique au maximum de concentration.

Il suffit, pour obtenir ce dernier aussi pur et aussi homogène que possible, de le distiller de nouveau à deux ou trois reprises, en rejetant quelques grammes au commencement et à la fin de chaque rectification.

Nous en avons préparé environ un demi-litre amené à cette limite de concentration.

Il était important de bien établir la composition de cet acide qui paraissait si nettement défini ; nous nous sommes servis de liqueurs titrées de la manière suivante : nous avons préparé une dissolution aqueuse de l'acide à examiner, contenant, par litre, un poids connu d'acide propionique au maximum de concentration ; nous avions, d'un autre côté, de l'acide sulfurique parfaitement titré ; enfin la neutralisation de chacun de ces deux acides s'opérait au moyen d'une dissolution très-étendue de potasse caustique pure.

La moyenne d'un certain nombre de déterminations assez concordantes nous a montré que 1130 milligrammes de notre acide propionique neutralisaient la même quantité de potasse réelle que $614^{mg},7$ d'acide sulfurique réel. De ces nombres on déduit, pour l'équivalent de l'acide soumis à l'épreuve, le nombre 920, au lieu de 925 qu'exigerait la formule $C^6H^5O^3$, HO. En d'autres termes, l'acide essayé contiendrait 11,9 pour 100 d'eau, tandis que la théorie en exigerait 12,2. La différence de 3 millièmes est de l'ordre des erreurs que comporte le procédé de dosage. D'ailleurs, plusieurs de nos déterminations, que nous n'avons pas cru devoir citer à part exclusivement, nous ont donné des résultats plus approchés de 12,2 pour 100 [1].

Il ne pouvait plus rester aucun doute ; nous avions

---

[1] Lorsque les matières premières employées, la potasse surtout, contiennent des traces de chlorures, ce qui est le cas le plus ordinaire, l'acide sulfurique dégage, pendant la préparation de l'acide propionique, telle que nous venons de la décrire, de l'acide chlorhydrique dont la présence rend impur l'acide propionique obtenu. Lorsque cette circonstance se présente, il ne faut pas s'en alarmer, car l'expérience nous a appris que les dernières traces de l'acide chlorhydrique accidentel se dégagent au-dessous de 140 degrés, même lorsque cet acide serait assez abondant pour communiquer à l'acide propionique recueilli vers 135 degrés la propriété de fumer d'une manière très-sensible.

obtenu l'acide propionique à l'état monohydraté ; nous en avions un demi-litre à l'état de pureté parfaite.

Cet acide, qui bout régulièrement à 141°,5 sous la pression de 760 millimètres, est doué d'une odeur très-piquante, qui rappelle tout à la fois celle de l'acide acétique cristallisable et celle de l'acide butyrique *pur*. Il a pour densité

| | |
|---|---|
| A 0 degré........... | 1,0143 |
| 49°,6............. | 0,9607 |
| 99°,8............. | 0,9062 |

Si, au moyen de ces données, on calcule la densité de l'acide propionique de 10 en 10 degrés, depuis zéro jusqu'à sa température d'ébullition, pour en déduire les volumes correspondants rapportés soit au volume à 0 degré, soit au volume à 141°,5 pris pour unité, on trouve :

| Températures. | Densités. | Volumes. | |
|---|---|---|---|
| | | $V_0 = 1$ | $V_{141,5} = 1$ |
| 0...... | 1,0143 | 1,0000 | 0,8487 |
| 10...... | 1,0035 | 1,0108 | 0,8578 |
| 20...... | 0,9927 | 1,0218 | 0,8671 |
| 30...... | 0,9819 | 1,0330 | 0,8767 |
| 40...... | 0,9711 | 1,0445 | 0,8864 |
| 50...... | 0,9603 | 1,0562 | 0,8964 |
| 60...... | 0,9495 | 1,0682 | 0,9066 |
| 70...... | 0,9386 | 1,0806 | 0,9171 |
| 80...... | 0,9278 | 1,0932 | 0,9278 |
| 90...... | 0,9169 | 1,1062 | 0,9388 |
| 100...... | 0,9060 | 1,1195 | 0,9501 |
| 110. ... | 0,8951 | 1,1332 | 0,9617 |
| 120...... | 0,8842 | 1,1471 | 0,9735 |
| 130... .. | 0,8733 | 1,1615 | 0,9857 |
| 140...... | 0,8624 | 1,1761 | 0,9981 |
| 141,5.... | 0,8608 | 1,1783 | 1,0000 |

Parmi les sels que nous avons préparés et analysés, nous citerons en particulier ceux de baryte et d'argent.

Le premier est assez soluble et cristallise assez facilement; mais, pour obtenir des cristaux un peu volumineux, il faut soumettre sa dissolution à une évaporation lente et spontanée, à une température peu élevée.

Lorsqu'on veut l'obtenir par le refroidissement d'une dissolution chaude, on ne l'obtient généralement que sous la forme de poudre grenue, c'est-à-dire en cristaux presque microscopiques.

L'analyse de ce propionate nous a d'abord appris qu'il n'est pas anhydre, et notre premier soin a été d'en déterminer la proportion d'eau de cristallisation. Nous en avons fait quatre déterminations, que nous partagerons en deux groupes motivés.

Le dépôt d'une certaine quantité de poussière grenue sur quelques parties des cristaux destinés à l'analyse nous ayant fait présumer un commencement d'efflorescence, nous avons employé d'abord des cristaux de propionate qui étaient restés pendant quelque temps dans une armoire fermée, sur une soucoupe de porcelaine. Nous avons obtenu ainsi les résultats suivants :

| | | |
|---|---|---|
| I. | Propionate de baryte employé...... | gr 1,972 |
| | Propionate complétement privé d'eau. | 1,845 |
| | Perte d'eau....... | 0,127 |
| II. | Propionate de baryte employé....... | 1,646 |
| | Propionate privé d'eau............ | 1,541 |
| | Perte d'eau....... | 0,105 |

La première de ces deux déterminations correspond à 6,43 pour 100 d'eau, la seconde à 6,38 pour 100.

La formule $C^6H^5O^3$, BaO donnerait 5,97 seulement.

L'efflorescence présumée ne semblait donc guère probable : les conditions dans lesquelles s'était trouvé le propionate employé devaient plutôt l'avoir exposé à un séchage incomplet avant l'analyse.

Nous avons donc fait de nouvelles déterminations, et cette fois sur des cristaux desséchés au soleil sous un châssis vitré.

| | | |
|---|---|---|
| I. | Propionate de baryte employé...... | 2,0705 gr |
| | Propionate complétement desséché... | 1,9495 |
| | Perte d'eau...... | 0,121 |
| II. | Propionate de baryte employé....... | 1,423 |
| | Propionate complétement desséché... | 1,338 |
| | Perte d'eau...... | 0,085 |

Le premier dosage représente 5,85 d'eau pour 100 de propionate.

Le second 5,97 pour 100.

La formule précédente donnant 5,97 pour 100, il serait difficile d'avoir une concordance plus parfaite.

*Dosage de la baryte.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| I. | Propionate de baryte employé... | 1,277 gr | |
| | Sulfate de baryte correspondant... | 0,993 | |
| | Baryte pour 100 de sel.......... | | 51,04 |
| II. | Propionate de baryte employé... | 1,8535 | |
| | Sulfate de baryte correspondant.. | 1,452 | |
| | Baryte pour 100 de sel......... | | 51,45 |
| III. | Propionate employé.......... | 1,423 | |
| | Sulfate de baryte.............. | 1,120 | |
| | Baryte pour 100 de sel........ | | 51,70 |
| IV. | Propionate employé............ | 1,972 | |
| | Sulfate de baryte.............. | 1,544 | |
| | Baryte pour 100 de sel....... | | 51,42 |
| V. | Propionate employé............ | 1,646 | |
| | Sulfate de baryte.............. | 1,290 | |
| | Baryte pour 100 de sel........ | | 51,47 |

La moyenne de la proportion de baryte fournie par ces cinq dosages est de 51,42 pour 100.

La formule donnerait 50,88 pour 100.

Si l'on veut bien tenir compte de la difficulté qu'on éprouve à déterminer bien rigoureusement le poids des cendres d'un filtre, même lorsqu'il s'agit de papier lavé à l'acide chlorhydrique, on comprendra que la petite différence d'environ $\frac{1}{2}$ pour 100 qu'on observe ici ne saurait avoir d'importance, et que la formule $C^6H^5O^3,BaO,HO$ doit bien représenter la composition du propionate de baryte cristallisé. Nous pensons avoir tranché la question relative à la dissidence existant entre les chimistes qui pensent que le propionate de baryte est anhydre et ceux qui admettent qu'à 100 degrés il contient encore un équivalent d'eau.

Le propionate de baryte, un des propionates qu'il est le plus facile d'obtenir à l'état de pureté, est un des intermédiaires les plus commodes pour obtenir d'autres propionates par double décomposition, en se servant des sulfates solubles dont on veut combiner les bases avec l'acide propionique.

### *Propionate d'argent.*

Le propionate d'argent s'obtient aisément en faisant réagir l'un sur l'autre, dans une fiole à fond plat, à une douce température, le propionate de baryte et le sulfate d'argent, à peu près dans la proportion de leurs équivalents, de *manière,* cependant, que le *propionate de baryte prédomine légèrement,* parce qu'il est le plus soluble des deux, ce qui permet de constater plus facilement la perfection des lavages du propionate d'argent.

Les proportions qui nous ont bien réussi sont celles de 40 grammes de sulfate d'argent pour environ 700 grammes d'eau et 40 grammes de propionate de baryte cristallisé.

On agite le mélange des deux sels ; il se forme, par double décomposition, du sulfate de baryte qui se dépose au fond du vase, et du propionate d'argent, dont une partie surnage sous forme de groupements divers de fines aiguilles prismatiques soyeuses. On chauffe le mélange jusqu'à 70 ou 80 degrés, pour faciliter la dissolution du propionate d'argent, et l'on filtre rapidement la liqueur chaude. La majeure partie du propionate d'argent reste dans la fiole avec le sulfate de baryte, sous forme de dépôt.

Du liquide filtré il se sépare, pendant le refroidissement, du propionate d'argent. On décante le liquide et on lave le sel à plusieurs reprises avec de l'eau froide, dans laquelle il est peu soluble. On réitère le lavage jusqu'à ce que les dernières gouttes de liquide décanté ne donnent plus trace de sel de baryte.

On remet, sur le dépôt resté dans la fiole, le liquide décanté et les eaux de lavage; on chauffe de nouveau et l'on maintient pendant quelque temps entre 70 et 90 degrés, puis on verse sur le même filtre la liqueur chaude.

Le liquide filtré fournit encore, par le refroidissement, une nouvelle quantité de propionate d'argent qu'on lave à l'eau froide comme la première. On continue ainsi jusqu'à ce que le liquide filtré n'abandonne plus, par le refroidissement, qu'une quantité insignifiante de propionate d'argent.

Le sel, après les lavages et les légères pressions réitérées dont il a été l'objet, se présente sous forme de flocons soyeux, comparables à de l'amiante brisée.

On le dessèche dans le vide, sur de l'acide sulfurique concentré; au bout de vingt-quatre heures, ou de quarante-huit heures au plus, il est complétement sec, si l'on n'a pas opéré sur plus de 10 grammes à la fois.

Bien que le propionate d'argent soit assez peu altérable à la lumière diffuse, il vaut mieux faire dans une chambre

obscure les différentes manipulations dont nous venons de parler, surtout la dessiccation.

Les groupements soyeux non brisés qui s'échappent pendant les opérations du lavage du propionate d'argent se dissolvent en partie dans les eaux de lavage, en exécutant des mouvements tournoyants qui sont encore plus prononcés avec le butyrate d'argent.

Nous sommes portés à croire que ces mouvements tournoyants, observés sur certains sels qui nagent sur l'eau avant de s'y dissoudre, tiennent peut-être autant à la forme cristalline des sels qu'à leur nature chimique propre.

*Dosage de l'argent.*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gr | |
| I. | Propionate sec employé..... | | 1,557 | |
| | Argent obtenu........... | | 0,930 | |
| | Argent pour 100.......... | 59,73 | | |
| II. | Propionate sec employé..... | | 1,560 | |
| | Argent obtenu............ | | 0,926 | |
| | Argent pour 100.......... | 59,42 | | |
| | Moyenne d'argent pour 100 de sel employé.......... | | | 59,58 |
| | La formule $C^6H^5O^3, AgO$ donnerait................. | | | 59,68 |

Le propionate d'argent est donc un sel anhydre, comme le prouve, d'ailleurs, la recherche directe de l'eau.

*En résumé :*

L'acide propionique obtenu par oxydation de l'alcool propylique de fermentation, pris à l'état de pureté, possède, entre autres caractères, les suivants :

1° Amené, par une série de distillations méthodiques, à son maximum de concentration, il renferme les éléments d'un équivalent d'eau, dont il ne peut perdre aucune

partie par la distillation; il peut être représenté par la formule

$$C^6H^6O^4 = C^6H^5O^3, HO;$$

2° A cet état de concentration, il bout régulièrement à 141°,5, sous la pression moyenne de $0^m,76$;

3° Il a pour poids spécifique, à zéro, 1,0143;

4° Le propionate de baryte, cristallisé à la température d'environ 20 à 25 degrés, contient un équivalent d'eau de cristallisation, c'est-à-dire qu'il peut être représenté par la formule

$$C^6H^5O^3, BaO, HO;$$

5° Le propionate d'argent cristallisé est anhydre; il a pour formule

$$C^6H^5O^3, AgO.$$

Dans un très-prochain Mémoire, nous exposerons les résultats de nos études sur l'acide butyrique, obtenu par oxydation de l'alcool butylique de fermentation.

## DE L'ACTION QUE LA SILICE ET QUELQUES OXYDES ANALOGUES EXERCENT A UNE TEMPÉRATURE ÉLEVÉE SUR LE CARBONATE DE SOUDE;

Par M. E. MALLARD,
Ingénieur des Mines.

La considération de la densité de la vapeur de chlorure de silicium [1] a définitivement fixé l'équivalent du silicium, et, dans une certaine mesure, la formule de la silice, qui doit être $SiO^2$, ou, tout au moins, $n SiO^2$, $n$ étant entier. La loi d'Ampère, sur laquelle se fonde cette détermination, a été tant de fois vérifiée, qu'il n'est plus permis de douter de son exactitude.

(1) Dumas, *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. XXXIII, p. 368.

Les belles recherches de M. Marignac sur les fluosels, celles d'Ebelmen et de M. Friedel sur les éthers siliciques sont venues pleinement confirmer la nouvelle formule de la silice. Cependant quelques savants résistent encore, s'appuyant sur l'isomorphisme parfait du grenat $2\,SiO^3$, $Al^2O^3$, $3\,RO$ (vol. atomiq. — 62,3) et du spinelle $Al^2O^3$,$RO$, ou $2\,Al^1O^3\,Al^2O^3$, $3\,RO$ (volume atomique — 60,6); sur le quasi-isomorphisme du quartz $SiO^3$ (vol. atomique — 34) et du fer oligiste $Fe^2O^3$ (vol. atomique — 30,21); sur le non-isomorphisme de l'acide titanique et du quartz, que l'on peut opposer à l'isomorphisme des fluotitanates et des fluosilicates.

La silice présente donc, au moins en apparence, de singulières anomalies, et il ne saurait être inutile, ni pour la Chimie minérale, ni pour la Minéralogie et la Géologie, de chercher à préciser le rôle chimique d'un composé qui joue dans la nature un rôle si important. Il est surtout intéressant d'étudier les réactions que présente la silice aux températures élevées, puisque la nature nous présente souvent des roches silicatées en fusion. Berthier et Ebelmen ont brillamment inauguré ce genre de recherches. J'essayerai d'ajouter quelque chose aux travaux de ces illustres savants, en étudiant, d'une manière aussi complète que possible, une réaction simple, au moins en apparence, celle que la silice exerce sur les carbonates alcalins aux températures élevées.

M. Scherer, dans un Mémoire déjà ancien (dont je ne connais qu'un résumé très-succinct, publié dans le *Répertoire de Chimie pure*, 1861), s'est proposé le même but. Il a cru pouvoir conclure de ces expériences que la silice et la soude tendent vers des combinaisons définies, qui varient avec la température et surtout avec les quantités relatives de silice et de carbonate mises en présence. D'après le savant chimiste de Freyberg, les combinaisons qui se forment ainsi seraient les suivantes :

1° A la température jaune et avec 50 molécules de carbonate pour 1 de silice, il se formerait $SiO^3, 3NaO$.

2° 1 molécule de silice fondue avec 3 molécules de carbonate donnerait le composé $SiO^3, 2NaO$.

3° 1 molécule de silice fondue avec 6,3 molécules de carbonate et chauffée à la moindre température possible donnerait $2SiO^3, 3NaO$.

M. Hiostdahl a, de son côté, expérimenté l'action de la zircone sur le carbonate de soude (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, juillet 1865). Il a trouvé que l'action variait beaucoup avec la température, mais il n'a point essayé de la représenter par une formule chimique précise.

Telles sont les seules expériences que je connaisse sur le phénomène que je me propose d'étudier.

## I. — *Action de la chaleur sur le carbonate de soude pur.*

Il était tout d'abord nécessaire d'expérimenter l'action de la chaleur sur le carbonate de soude pur. On sait, par les expériences de MM. Scherer et Hiostdahl, que le carbonate fondu perd une partie de son poids qui croît avec la température. Voici quelques-unes des nombreuses expériences que j'ai faites sur ce sujet.

Si l'on soumet dans un creuset de platine fermé, à des sources de chaleur diverses, 4 grammes de carbonate calcinés sans fusion, on obtient les résultats suivants :

1° Avec un bec Bunsen, la pression du gaz étant de $0^m,019$ d'eau et le fond du creuset étant à une distance de $0^m,075$ de l'appareil, la perte, au bout de 10 min., est de $0^{gr},026$

Elle reste ensuite constante.

2° Avec un chalumeau alimenté par une trompe, la perte est :

| | |
|---|---|
| Au bout de 10 minutes | $0^{gr},051$ |
| » 20 » | 0,063 |
| » 30 » | 0,069 |

La perte reste ensuite parfaitement constante.

L'explication de cette perte, qui rencontre à chaque température une limite fixe, d'autant plus élevée que la température est plus haute, trouve son explication naturelle dans les phénomènes de dissociation. On se trouve exactement dans le même cas que celui de la décomposition de carbonate de chaux par la chaleur, si complétement étudié par M. Debray (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, janvier 1868). Cette explication suppose qu'il y a toujours dans le creuset une certaine quantité d'acide carbonique provenant de la combustion du gaz employé comme source de chaleur. C'est cet acide carbonique qui s'oppose à la dissociation lente, mais complète, du carbonate de soude, et si l'on parvient à le supprimer, la perte du carbonate croîtra avec le temps d'une manière continue. C'est en effet ce qu'il est aisé de constater.

On couvre le creuset d'une lame de platine percée d'un trou central dans lequel on engage l'extrémité d'un tube de platine recourbé qui vient s'arrêter à une faible distance au-dessus du carbonate. On fait ensuite passer dans ce tube, pendant que le creuset est soumis à l'action de la chaleur, un courant d'air qui a traversé préalablement un flacon rempli d'une dissolution concentrée de potasse caustique, une colonne de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique et une colonne de potasse caustique en fragments. On obtient dans ces conditions les résultats suivants :

1° Avec le bec Bunsen, dans les mêmes conditions que précédemment, 4 grammes de carbonate perdent au bout de 10 minutes........................................ $\overset{gr}{0{,}025}$

La perte reste ensuite constante.

2° Avec le chalumeau, et aussi dans les mêmes conditions que ci-dessus, la perte totale est successivement :

| | |
|---|---|
| Au bout de 30 minutes | gr 0,090 |
| » 48 » | 0,130 |
| » 71 » | 0,156 |
| » 111 » | 0,205 |

On voit que la perte au chalumeau, loin de tendre vers une limite fixe, croît, comme on doit s'y attendre, d'une manière continue, et à peu près proportionnellement au temps, à raison de $0^{gr},015$ par 10 minutes.

Quant à la perte avec le bec Bunsen, elle ne croît pas avec le temps, et elle ne diffère même pas de la perte obtenue sans courant d'air; on ne peut donc l'attribuer à la même cause. Il est vraisemblable qu'à la température déterminée par cette source de chaleur la dissociation du carbonate est à peu près nulle et que la perte doit être attribuée tout entière à la petite quantité d'eau que le carbonate retient toujours et qui ne disparaît sans doute qu'avec la fusion. Quoi qu'il en soit, cette circonstance heureuse, jointe à la facilité avec laquelle le bec Bunsen peut être réglé, rend cet appareil particulièrement précieux pour nos recherches.

La perte que le carbonate, lorsqu'il est seul, éprouve sous l'action de la chaleur étant connue, toutes les observations qui suivront seront affectées de la correction due à cette cause.

## II. — *Action de la silice sur le carbonate de soude.*

On prend un fragment de cristal de roche parfaitement limpide, on le porphyrise exactement et l'on mêle 1 gramme de cette substance avec 6 grammes de carbonate de soude pur bien pulvérisé et calciné. On soumet ensuite le creuset à l'action de la chaleur dans des conditions bien déterminées et qu'on puisse aisément reproduire. Voici les résultats corrigés de la perte attribuable au carbonate :

1° Avec le bec Bunsen, les pertes rapportées à 100 de silice sont :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Observation | 1 | Au bout de | 10 | minutes. | 42,64 |
| » | 2 | » | 20 | » | 55,80 |
| » | 3 | » | 30 | » | 64,10 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Observation | 4 | Au bout de | 40 | minutes. | 71,60 |
| » | 5 | » | 50 | » | 73,30 |
| » | 6 | » | 60 | » | 75,10 |
| » | 7 | » | 70 | » | 76,60 |
| » | 8 | » | 80 | » | 77,70 |
| » | 9 | » | 90 | » | 78,50 |
| » | 10 | » | 100 | » | 78,90 |

2° Avec un chalumeau alimenté par un soufflet à pédale, en réglant la pression de l'air au moyen d'un manomètre, les pertes corrigées, observées toutes les cinq minutes, sont :

| | | |
|---|---|---|
| Observation | 0 | 78,87 |
| » | 1 | 86,93 |
| » | 2 | 89,90 |
| » | 3 | 91,50 |
| » | 4 | 92,38 |
| » | 5 | 93,78 |
| » | 6 | 94,08 |
| » | 7 | 94,68 |

3° Avec le même chalumeau, mais en augmentant la pression de l'air et celle du gaz, les pertes corrigées, mesurées encore de 5 en 5 minutes, sont :

| | | |
|---|---|---|
| Observation | 0 | 94,68 |
| » | 1 | 100,20 |
| » | 2 | 101,50 |
| » | 3 | 103,40 |
| » | 4 | 105,50 |
| » | 5 | 107,20 |
| » | 6 | 108,20 |
| » | 7 | 108,70 |

On voit, de la manière la plus claire, à l'inspection de ces nombres, que la quantité d'acide carbonique rencontre à chaque température une limite invariable, qui ne saurait être dépassée, et qui croît d'ailleurs avec la température.

Si l'on examine de plus près les nombres obtenus avec

le bec Bunsen, et si l'on construit une courbe ayant pour abscisses les temps et pour ordonnées les pertes d'acide carbonique, on remarque que cette courbe s'approche d'une manière remarquable de la forme d'une hyperbole équilatère, dont l'asymptote serait horizontale. Toutefois il y a dans les observations une anomalie évidente qui sépare les observations en deux séries : les observations 1-4 d'une part, et les observations 5-10 de l'autre. Sans insister sur cette anomalie, que nous retrouverons dans d'autres observations, il convient de remarquer qu'elle se produit avant que la proportion d'acide carbonique chassée ait atteint celle qui aurait lieu si le silicate formé avait la composition du bisilicate $SiO^2NaO$; cette perte serait, en effet, de 73,33. Quoi qu'il en soit, en combinant les observations 1 et 2, on détermine une hyperbole ayant son asymptote verticale à une distance de l'axe de $x$ égale à 84. En admettant que les observations 5-10 soient placées sur une hyperbole ayant son asymptote placée à une distance égale à 84, et en se servant pour calculer l'autre élément de l'hyperbole des observations 5 et 6, on satisfait bien aux expériences, comme on peut le voir par le Tableau suivant :

| | Observé. | Calculé. | Différence. |
|---|---|---|---|
| Observation 5...... | 73,32 | 73,32 | 0,0 |
| » 6...... | 75,12 | 75,12 | 0,0 |
| » 7...... | 76,62 | 76,86 | +0,24 |
| » 8...... | 77,67 | 77,85 | +0,18 |
| » 9...... | 78,48 | 78,60 | +0,12 |
| » 10...... | 78,87 | 79,21 | +0,34 |

La loi hyperbolique s'adapte donc aux observations plus exactement qu'on aurait pu l'espérer avec des expériences comportant d'aussi nombreuses causes d'erreur.

On peut donc admettre que la loi du phénomène est représentée par une équation de la forme

$$y = \frac{ax}{b + x},$$

où $x$ est le temps, $y$ la perte en acide carbonique, $a$ la perte limite qui ne saurait être dépassée ni même théoriquement atteinte dans les conditions de l'expérience; $b$ un coefficient qui représente la marche plus ou moins rapide de l'opération.

Les observations faites au chalumeau ne se laissent pas représenter par une courbe aussi régulière; mais la difficulté de placer toujours, avec l'emploi de cette source de chaleur, la substance dans des conditions de température toujours bien identiques explique suffisamment les anomalies constatées, comme on peut le voir par le Tableau suivant, dans lequel les observations ont été calculées en se servant des observations 1 et 3 et adoptant la limite 97,8.

| | Observé. | Calculé. | Différence. |
|---|---|---|---|
| Observation 0. .... | 78,87 | 80,43 | — 1,56 |
| » 1.. . . | 86,93 | 86,93 | 0,0 |
| » 2...... | 89,80 | 89,88 | — 0,08 |
| » 3...... | 91,58 | 91,58 | 0,0 |
| » 4...... | 92,38 | 92,72 | — 0,34 |
| » 5...... | 93,78 | 93,45 | + 0,33 |
| » 6...... | 94,08 | 94,03 | + 0,05 |
| » 7...... | 94,68 | 94,54 | + 0,14 |

Enfin les observations faites avec la température la plus élevée sont encore moins régulières que les précédentes; mais on satisfait assez bien aux résultats de l'observation en admettant qu'on tend, à cette température, vers une limite qui doit peu s'écarter de 110.

L'influence de la température n'est pas la seule qui se fasse sentir sur la perte d'acide carbonique. M. Scherer a particulièrement insisté sur l'action des masses en présence, en constatant que la perte croissait avec la proportion relative de carbonate de soude.

Pour constater cette action, on a expérimenté en mettant en présence 1 gramme de quartz porphyrisé et 16 grammes de carbonate. Les résultats ont été les suivants :

1° Avec le bec Bunsen, observations faites de 10 en 10 minutes et corrigées.

| | | |
|---|---|---|
| Observation | 1 | 63,76 |
| » | 2 | 69,26 |
| » | 3 | 72,16 |
| » | 4 | 74,76 |
| » | 5 | 78,86 |
| » | 6 | 80,81 |
| » | 7 | 82,76 |
| » | 8 | 84,26 |
| » | 9 | 85,46 |

2° Avec le chalumeau, et les conditions de la seconde série des expériences précédentes; observations corrigées, faites de 5 en 5 minutes :

| | | |
|---|---|---|
| Observation | 1 | 97,95 |
| » | 2 | 98,12 |
| » | 3 | 99,40 |
| » | 4 | 100,50 |
| » | 5 | 101,90 |
| » | 6 | 103,70 |
| » | 7 | 104,60 |
| » | 8 | 115,10 |

La première série montre encore une anomalie, et les observations se partagent en deux groupes : l'un comprenant les observations 1-4, qui se placent sur une hyperbole ayant son asymptote à la distance 81,20; l'autre, comprenant les observations 5-8, se place sur une hyperbole indiquant une perte limite de 98 environ, tandis que dans les mêmes conditions, mais avec 6 grammes de carbonate au lieu de 16, on avait trouvé une limite égale à 84.

Les observations faites au chalumeau conduisent à une limite de 107 à 110, au lieu de la limite 97,8, obtenue avec 6 grammes de carbonate seulement.

L'influence de la masse se fait donc sentir, au moins dans les conditions des expériences citées, dans le sens indiqué par M. Scherer. Nous reviendrons sur ce sujet, et nous verrons qu'il n'en est pas toujours ainsi.

On sait que la silice se présente sous deux états différents par leurs propriétés chimiques et physiques. Il convenait donc de voir si la silice du quartz décomposait le carbonate alcalin de la même manière que celle que l'on obtient par la décomposition des silicates.

On mélange 6 grammes de carbonate calciné et 1 gramme de silice calcinée, obtenus par la décomposition des silicates alcalins.

Avec le bec Bunsen, et en s'attachant à réaliser les mêmes conditions de température que ci-dessus, on obtient les résultats suivants, corrigés et notés de 10 en 10 minutes :

| | | |
|---|---|---|
| Observation | 1 | 64,28 |
| » | 2 | 72,95 |
| » | 3 | 74,65 |
| » | 4 | 75,95 |
| » | 5 | 77,85 |
| » | 6 | 79,15 |
| » | 7 | 80,05 |
| » | 8 | 80,75 |
| » | 9 | 81,05 |

Entre les observations 2 et 3, une erreur a fait négliger l'observation précise du temps. On est donc forcé de partager les observations en deux groupes : l'un comprenant les observations 1-2, l'autre les observations 3-9. Le premier groupe détermine une hyperbole, indiquant pour la perte limite 84,3. Le deuxième groupe peut être considéré comme représentant une hyperbole qui conduit à une limite égale à 86-35. L'accord des observations et des calculs est très-satisfaisant.

| Observations calculées. | Différences. |
|---|---|
| 74,65 | + 0,60 |
| 76,86 | — 0,61 |
| 78,22 | — 0,17 |
| 79,31 | + 0,04 |
| 80,15 | + 0,10 |
| 80,83 | + 0,12 |
| 81,35 | + 0,10 |

La limite trouvée se rapproche tellement de la limite 84, trouvée avec le quartz dans les mêmes conditions, qu'on peut conclure avec certitude que le quartz et la silice préparée chimiquement agissent de la même manière, sauf la rapidité de l'action, sur le carbonate. Dans d'autres expériences, que je rapporterai plus loin, on est arrivé à la même conclusion pour la silice provenant de la décomposition de l'acide hydrofluosilicique.

L'équation hyperbolique, qui représente, avec une précision si remarquable, la loi suivant laquelle varie avec le temps la quantité d'acide carbonique dégagée, me paraît fort digne d'attention. Elle rappelle immédiatement à l'esprit la loi suivant laquelle varie avec le temps la quantité d'alcool éthérifiée par un acide. MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, dans un très-beau travail (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, LXVI, LXVIII), ont montré, en effet, que si l'on expose à une température constante un mélange d'acide et d'alcool, la quantité $y$ d'acide qui se forme dans le temps $x$ est représentée par l'équation hyperbolique

$$y = \frac{ax}{b + x},$$

$a$ étant la limite vers laquelle tend l'éthérification. C'est exactement la loi que nous retrouvons dans notre réaction.

M. Berthelot a fait voir que cette loi était une conséquence nécessaire de la lutte qui s'engage, pour ainsi dire,

entre deux tendances, deux forces antagonistes. L'une est celle qui tend à produire la combinaison de l'acide et du radical alcoolique pour former l'éther; l'autre est la tendance de l'eau éliminée à décomposer l'éther pour reproduire l'alcool et l'acide. Aussi lorsqu'un des éléments antagonistes, l'eau, est éliminé à mesure qu'il se forme, la réaction ne s'arrête pas avant la complète éthérification de l'alcool, si l'acide est en quantité suffisante.

Ces faits si curieux rentrent, du reste, dans le fait plus général de la dissociation, et la limite que rencontre l'éthérification n'est qu'une des manifestations de ce que M. Deville désigne sous le nom de tension de dissociation.

Il n'est pas difficile de trouver une analogie entre le phénomène de l'éthérification représenté par la formule

$$\underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} = 2HO + \underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Éther acétique.}}$$

et celui qui nous occupe, dont l'équation chimique est

$$SiO^2 + 2CO^2KO = 2CO^2 + SiO^2 2KO,$$

ou encore

$$SiO^2 + C^2K^2O^6 = 2CO^2 + SiK^2O^3.$$

L'acide carbonique joue ici le rôle de l'eau dans l'éthérification, et l'on se trouverait exactement dans le cas des éthers si l'acide carbonique, au lieu de se dégager, restait présent à la réaction. Mais il semble que le dégagement de l'acide carbonique devrait faire rentrer dans le cas où, l'eau étant éliminée, l'éthérification s'achève d'une façon complète.

Cependant nous avons déjà vu, dans nos expériences sur le carbonate de soude, que la tension de l'acide carbonique qui se trouve dans le creuset n'est pas négligeable et suffit à expliquer l'arrêt qui se produit dans la décomposition du carbonate. La présence de ce gaz pourrait donc suffire, à la

rigueur, pour expliquer le phénomène. Pour s'en assurer, on s'est servi de l'appareil déjà employé pour le carbonate, et l'on a chauffé des mélanges de silice et de carbonate de soude au bec Bunsen, en faisant passer dans le creuset un courant d'air bien desséché.

Voici les résultats obtenus :

3 grammes de carbonate calciné, mélangés à $0^{gr},25$ de silice, ont donné avec le bec Bunsen, avant le passage du courant d'air :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Au bout de | 1 heure | une perte de | 0,240 |
| » | $1^h,30^m$ | » | 0,250 |
| » | 2 heures | » | 0,250 |

ce qui correspond, toutes corrections faites, à une perte limite de 93,48 pour 100 de silice.

Les conditions de température restant les mêmes, on fait passer le courant d'air dans le creuset; la perte totale est :

| | | |
|---|---|---|
| Au bout de | 30 minutes.......... | 0,310 |
| » | $4^h,7^m$.............. | 0,357 |

ce qui correspond à une perte limite de 137 pour 100 de silice.

Dans une autre expérience, faite avec 12 grammes de carbonate et $0^{gr},50$ de silice, on a obtenu :

Avec le bec Bunsen, sans courant d'air, une perte finale de 0,545, correspondant à une perte limite de 95 pour 100 de silice.

Avec le bec Bunsen, dans les mêmes conditions, mais en faisant passer le courant d'air dans le creuset, on a obtenu :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Au bout de | $0^h,50^m$ | une perte totale de | 0,625 |
| » | 1,40 | » | 0,645 |
| » | 2,40 | » | 0,675 |
| » | 6,40 | » | 0,693 |

ce qui correspond à une perte de 125 pour 100 de silice.

L'influence de l'acide carbonique du creuset est donc bien manifeste, puisque, dès qu'on supprime ce gaz, la

combinaison tend immédiatement vers une limite beaucoup plus élevée. La tendance de l'acide carbonique à décomposer le silicate formé se fait donc sentir avec énergie, malgré la haute température et la faible tension de ce gaz dans le creuset; mais cette influence considérable ne doit pas exister seule, puisque, si on la supprime, la réaction, au lieu de tendre à devenir complète, tend seulement vers une limite plus élevée, se rapprochant de la perte limite 146,6, qui correspondrait à la formation du silicate basique $SiO^2, 2NaO$, mais sans l'atteindre.

Remarquons d'ailleurs que cette expérience rappelle l'hypothèse de M. Scherer, qui explique la variation avec la température de la perte maxima d'acide carbonique, en admettant que la température fait varier l'affinité de la silice pour la soude, de sorte qu'il tend à se former, suivant les circonstances, des silicates représentés par les formules générales

$$n\,SiO^3KO \quad n\,SiO^3 2KO \quad n\,SiO^3KO \quad n\,SiO^3 3n\,KO.$$

Il serait, en effet, impossible d'admettre qu'une modification aussi peu importante en apparence que la production d'un courant d'air au-dessus des matières réagissantes pût modifier l'affinité de celles-ci. D'ailleurs les expériences nombreuses que j'ai faites, et qu'il est inutile de relater ici, montrent, autant que l'observation peut le faire, que la variation de la perte d'acide carbonique avec la température est un phénomène continu, et non discontinu, comme l'exigerait l'interprétation de M. Scherer. Ce sont les nombreux résultats obtenus qui m'ont forcé d'abandonner cette interprétation que j'avais adoptée au début de mes recherches.

Quoi qu'il en soit, nous arrivons à cette conclusion que, si la dissociation explique une partie de notre réaction, s'il est permis, dans une certaine mesure, de comparer les phénomènes qui se passent dans notre creuset à ceux de

l'éthérification, cette analogie n'est point complète, et que le phénomène, plus complexe encore qu'on aurait pu s'y attendre, ne saurait être complétement expliqué sans faire appel à des actions d'un autre ordre.

Je proposerai l'explication suivante, que viendront appuyer un certain nombre de faits signalés dans la suite de notre Mémoire.

M. Berthelot, en étudiant avec M. de Saint-Martin (*Bulletin de la Société chimique*, avril 1870) la manière dont se composent les sels acides en dissolution dans l'eau, est arrivé à des conclusions fort curieuses que nous allons résumer :

1° Les sels acides, tels qu'un biacétate alcalin, formés par un acide monobasique, ne peuvent exister en dissolution et se dédoublent immédiatement en acide et en sel neutre;

2° Les sels acides formés par un acide bibasique, comme l'acide succinique ou l'acide oxalique, subsistent en partie en dissolution et sont en partie décomposés. Par exemple, dans une solution renfermant $16^{gr},5$ de bioxalate de potasse au litre, $0^{gr},9$ du sel sont seuls dissous, $0^{gr},1$ environ est décomposé en oxalate neutre et en acide oxalique.

La quantité décomposée s'accroît d'ailleurs lentement et d'une manière continue avec la dilution; ainsi, dans une solution de bisuccinate de potasse renfermant depuis 53 grammes jusqu'à $6^{gr},6$ au litre, la quantité de sel décomposé a varié seulement depuis 30 jusqu'à 40 centièmes.

Or l'acide silicique est un acide bibasique; il peut fournir deux séries de sels, les bisilicates $SiO^2RO$ et les protosilicates ou silicates neutres $SiO^2, 2RO$. Bien que, dans la rigueur des termes, le bisilicate ne soit pas exactement assimilable aux sels acides de la Chimie organique, on peut cependant légitimement penser que les choses se passent,

dans notre creuset, et à haute température, entre les bisilicates et les protosilicates en dissolution dans le carbonate de soude, d'une manière analogue à celle que l'on constate à basse température et en dissolution dans l'eau entre les bioxalates et les oxalates neutres.

La réaction commence à produire une certaine quantité de bisilicate, qui se décompose partiellement en donnant du silicate neutre, et de la silice, qui prend de nouveau part à la réaction. A partir de ce moment, il existe, en présence, dans le creuset, du bisilicate, du protosilicate et de la silice, et ces trois substances exercent les unes sur les autres des actions antagonistes, ainsi que cela se produit dans les dissolutions de M. Berthelot. La réaction marchera donc tant que les proportions entre ces trois substances ne seront pas telles que leurs actions se fassent équilibre. Dès que l'équilibre sera obtenu, l'action s'arrêtera. L'équilibre sera d'ailleurs variable avec la température, puisque nous savons, par les phénomènes de dissociation, que les actions quelles qu'elles soient, que les molécules exercent les unes sur les autres, sont variables avec la température. D'ailleurs la marche générale des phénomènes étant régie, comme dans le cas de l'éthérification, par une tendance vers l'équilibre de forces antagonistes, cette marche sera encore représentée par une équation hyperbolique.

On explique donc ainsi les faits d'une manière très-satisfaisante. Cette explication paraît difficile à vérifier directement par l'expérience; toutefois on peut constater qu'elle conduit à des conséquences vérifiées. C'est ainsi que, si elle est vraie, il doit y avoir dans notre creuset, à un moment quelconque, à la fois du proto et du bisilicate. Or Ebelmen a en effet constaté qu'en mêlant avec de l'acide borique de la magnésie et de la silice, dans des proportions qui constitueraient le silicate $3SiO^2 4MgO$, on obtient à la fois des cristaux de péridot et des cristaux de pyroxène.

Si cette explication est vraie, tous les acides bibasiques présenteront au contraire des phénomènes tout différents. C'est ce que nous reconnaîtrons plus loin.

Remarquons enfin que notre explication rend compte d'une manière très-naturelle de l'influence des proportions relatives des matières employées. Cette influence n'est autre que celle, constatée par M. Berthelot, de la dilution plus ou moins grande des solutions sur la décomposition du sel acide et qui est due vraisemblablement à la distance, variable avec cette dilution, des molécules agissantes.

Toutefois, cette action des masses est loin d'être simple, et il n'est pas permis de la considérer comme complétement connue. Les expériences que j'ai faites m'ont montré que, lorsque la quantité absolue de silice reste la même, la perte limite croît avec la quantité de carbonate de soude; mais si l'on diminue la quantité absolue de silice en même temps qu'on diminue la quantité de carbonate de soude, on est loin de trouver les mêmes résultats lorsque la proportion reste constante. En général, la réaction tend à devenir plus complète à mesure que la quantité absolue de silice est plus petite.

Tout ce qu'il est permis de dire actuellement sur ce sujet, c'est que M. Berthelot a trouvé des variations de la même nature et se produisant précisément dans le même sens, en étudiant les phénomènes de l'éthérification.

Nous pouvons résumer, comme il suit, les résultats de nos recherches sur l'action que la silice exerce sur le carbonate de soude :

1° L'acide silicique, quelle que soit son origine, se comporte de la même manière dans la réaction, sauf la rapidité d'action.

2° La proportion d'acide carbonique chassée tend vers une limite qui varie d'une manière continue avec la température.

3° Lorsqu'on opère dans des conditions telles que le

creuset soit plus ou moins rempli d'acide carbonique, l'influence antagoniste de cet élément se manifeste par un abaissement considérable de cette limite.

4° Lorsque l'acide carbonique est expulsé du creuset, la limite vers laquelle tend la perte d'acide carbonique se rapproche, sans l'atteindre, de celle qui correspondrait à la formation du protosilicate $SiO^2\,2RO$.

La limite semble alors déterminée par l'équilibre qui s'établit entre le bisilicate et le protosilicate. On peut ainsi expliquer l'influence complexe des proportions relatives des réactifs mis en présence.

### III. — *Action de l'acide titanique.*

L'acide titanique est considéré actuellement par les chimistes comme se rapprochant beaucoup de l'acide silicique. On attribue aux deux acides des formules analogues $SiO^2$, $TiO^2$. Les fluosilicates sont isomorphes avec les fluotitanates. Le zircone $SiO^2, TiO^2$ est isomorphe avec le rutile $Ti^2O^4 = TiO^2, TiO^2$. Enfin, bien qu'on ne connaisse dans la nature que des titanates correspondant au pyroxène, $TiO^2, RO$, M. Hautefeuille a reproduit artificiellement, à une très-haute température, des titanates $TiO^2, 2RO$, correspondant au péridot. On doit donc s'attendre à retrouver ces analogies dans l'action des deux acides sur les carbonates alcalins.

I. $0^{gr},30$ d'acide titanique calciné et $2^{gr},56$ de carbonate calciné :

1° Avec le bec Bunsen, perte limite au bout de deux heures, 0,140, correspondant à 42,66 pour 100 de $TiO^2$.

2° Avec le chalumeau, perte limite au bout d'une heure, 0,303, correspondant à 81,20 pour 100 de $TiO^2$.

La matière, après avoir été soumise au chalumeau, est chauffée pendant quinze heures au bec Bunsen; on revient, au bout de ce temps, exactement à la perte 0,140 trouvée

avec le bec Bunsen. L'équilibre moléculaire ayant été troublé par l'abaissement de température, une partie de la soude est devenue libre et se recombine avec l'acide carbonique du creuset. On ne saurait mieux montrer comment le phénomène dépend exclusivement d'un équilibre moléculaire incessamment invariable avec la température.

Dans une autre expérience, on met en présence $0^{gr},50$ de $TiO^2$ et 10 grammes de carbonate. Au bout de quarante-cinq minutes, la perte limite est atteinte : elle est de 0,280, correspondant à 43 pour 100 de $TiO^2$.

On fait passer ensuite un courant d'air desséché dans le creuset; la perte au bout de deux heures reste exactement égale à 0,280. L'influence de l'acide carbonique du creuset, si manifeste avec l'acide silicique, est donc ici insensible. La limitation, variable avec la température, de la perte d'acide carbonique est ici déterminée uniquement par les actions mutuelles de bititanate, de prototitanate et de l'acide titanique.

Ces expériences confirment l'explication proposée pour rendre compte de la réaction de la silice, puisque, ainsi qu'on devait s'y attendre, si l'explication était exacte, on retrouve avec l'acide titanique bibasique des phénomènes analogues à ceux qu'on a constatés pour l'acide silicique bibasique.

Je n'ai pas expérimenté sur la zircone, mais les expériences de M. Hiostdahl montrent que l'action de cette substance sur le carbonate alcalin suit la même marche que l'action de la silice et de l'acide titanique.

Par contre, nous allons rencontrer, avec l'alumine, le sesquioxyde de fer et l'acide borique, essentiellement monobasiques de phénomènes extrêmement différents.

## IV. — *De l'alumine.*

I. 1 gramme d'alumine calcinée avec 5 grammes de carbonate calciné :

1° Au bec Bunsen, au bout de trente-sept minutes, perte constante égale à 0,461, correspondant à 42,60 pour $Al^2O^3 = 100$.

2° Au chalumeau, avec la température la plus élevée possible, au bout de huit minutes, perte constante égale à 0,515; soit, après correction, 42,04 pour 100. La perte correspondant à la formation de l'aluminate $Al^2O^3$, NaO est égale à 42,71.

Ainsi rien de ce que nous avons constaté pour la silice ne s'applique plus. Au bout de vingt minutes de l'action d'une température relativement basse, l'aluminate $Al^2O^3NaO$ est obtenu, et l'action d'une température beaucoup plus élevée ne fait que volatiliser un peu de l'acide carbonique de carbonate.

On a constaté que l'action des masses était nulle; car, en mélangeant un équivalent de $Al^2O^3$ et un équivalent de $CO^2NaO$, on obtient encore $Al^2O^3$, NaO en chassant exactement tout l'acide carbonique.

L'action d'un courant d'air est aussi entièrement nulle.

Les choses se passent donc comme le veut l'explication donnée de la réaction de la silice sur le carbonate de soude.

Nous avons ici un acide monobasique; la force qui tend à former l'aluminate ne rencontre donc pas de force antagoniste, et la réaction se fait en quelque sorte immédiatement, autant du moins que le permet l'état de division de la matière.

Il y a donc en résumé entre l'alumine et la silice une différence profonde; non-seulement l'une est bibasique et l'autre monobasique, mais encore, tandis que dans les silicates neutres le rapport de l'oxygène de l'acide à celui de la base est de 1 : 1, dans les aluminates il est de 3 : 1.

Remarquons que ce rapport est précisément celui qui

existe entre l'oxygène de l'alumine et celui des bases alcalines dans de nombreuses et importantes familles minérales : celle des amphigénides et celle des feldspathides. Cette circonstance et la facilité, la rapidité avec laquelle se forme le composé $Al^2O^3, RO$, ne donnent-elles point à penser que, dans les minéraux qui appartiennent à ces grandes familles, l'aluminate est combiné avec un excès de silice variable, tout en restant en proportion définie.

## V. — *Du sesquioxyde de fer.*

Le sesquioxyde de fer se compose exactement comme l'alumine.

$0^{gr}, 50$ de $Fe^2O^3$ calciné est mélangé avec 2 grammes de carbonate.

Au bec Bunsen, au bout de quarante minutes, perte constante égale à 0, 148, soit 27, 65 pour $Fe^2O^3 = 100$.

La perte théorique $Fe^2O^3, NaO$ correspond à 27,50.

Au chalumeau, au bout de trente minutes, perte constante de 0, 178, soit 30, 50.

La différence peut être regardée comme insignifiante. La matière est presque fondue et verdâtre. Reprise par l'eau, elle donne un produit noirâtre, insoluble dans l'eau.

Le sesquioxyde de fer est donc, comme l'alumine, un acide monobasique donnant des sels dans lesquels le rapport de l'oxygène de l'acide et de la base est celui de 3 : 1.

## VI. — *De l'acide borique.*

L'analogie constatée dans certains cas entre la silice et l'acide borique a conduit à expérimenter cette substance. Sur $1^{gr}, 07$ d'acide borique fondu, ne perdant plus de poids, on place $9^{gr}, 24$ de carbonate de soude calciné.

On chauffe au bec Bunsen; la réaction se fait immédiatement et avec vivacité. Au bout de quelques minutes la matière bien fondue est absolument tranquille et le creuset accuse une perte de 1,055, soit avec la correction 1,04; la perte théorique correspondant à $BoO^3, NaO$ serait de 1,01.

En continuant à chauffer, la perte augmente lentement et est proportionnelle au temps. Au bout de quarante-cinq minutes elle est de 1,125. Cette perte est certainement attribuable à la volatilité du borate.

On peut donc conclure que l'acide borique est, comme l'alumine, un acide monobasique, mais s'il se rapproche, par ce caractère, de l'alumine, il s'en éloigne et se rapproche de la silice par le rapport entre l'oxygène de l'acide et celui de la base qui est de 1 : 1 pour les borates comme pour les silicates neutres.

Les borates neutres correspondent à la composition des borates de magnésie artificiels préparés par Ebelmen et à celle de l'acide hydraté naturel. Si l'on obtient par la voie humide des borates de composition plus complexe, cela tient à ce que l'eau joue par rapport à l'acide borique le rôle d'une base énergique pouvant déplacer même les alcalis.

En résumé, je crois avoir précisé dans ce travail, mieux qu'on ne l'avait fait jusqu'ici, la réaction fort complexe de la silice sur les carbonates alcalins. J'ai montré comment intervenaient dans cette réaction et la tension de dissociation et la nature bibasique de l'acide silicique. J'ai montré comment l'étude de cette réaction, si simple en apparence, pouvait suffire à indiquer l'analogie chimique très-grande qui existe entre la silice, l'acide titanique et la zircone; à indiquer au contraire combien, malgré quelques ressemblances trompeuses, diffèrent l'alumine et la silice. Enfin j'ai fait voir que l'acide borique, monobasique comme l'alumine, s'éloignait de cet oxyde pour se rappro-

cher de la silice, lorsqu'on considérait les proportions relatives d'oxygène qui existent entre l'acide et la base dans les silicates, les aluminates et les borates neutres.

## SUR UN APPAREIL A NIVEAU CONSTANT POUR L'ESSAI DES MATIÈRES D'ARGENT PAR LA VOIE HUMIDE;

Par M. Georges SIRE,
Docteur ès Sciences, Essayeur du Bureau de garantie de Besançon.

On sait que l'ancienne méthode de la coupellation appliquée à l'essai des matières d'argent a été très-avantageusement remplacée par un procédé d'essai, publié en 1830 par Gay-Lussac.

Ainsi que le dit l'auteur, « ce procédé consiste à déterminer le titre des matières d'argent par la quantité d'une dissolution de sel marin titrée, nécessaire pour précipiter exactement l'argent contenu dans un poids donné d'alliage.

» L'alliage, préalablement dissous dans l'acide nitrique, est mêlé avec une dissolution titrée de sel marin, qui précipite l'argent à l'état de chlorure, composé tout à fait insoluble dans l'eau et même dans les acides.

» La quantité de chlorure d'argent précipité est déterminée non par son poids, ce qui serait peu sûr et surtout beaucoup trop long, mais par le poids ou le volume de la dissolution titrée de sel marin, nécessaire pour précipiter exactement l'argent dissous dans l'acide nitrique.

» En supposant que l'on opère sur 1 gramme d'argent pur, la dissolution de sel marin doit être telle qu'il en faille 100 grammes si l'on mesure au poids, ou 100 centimètres cubes si l'on mesure au volume, pour précipiter exactement l'argent. »

Le procédé qui consiste à mesurer au poids la dissolu-

tion salée offre les avantages : 1° de se prêter à l'essai de tous les alliages, car il suffit de prendre un poids de dissolution de sel marin correspondant au titre présumé de l'alliage ; 2° d'avoir le même degré de précision que la balance ; 3° d'être indépendant de la température ; 4° enfin de n'avoir besoin d'aucune correction. Mais, malgré ces avantages, ce procédé a été peu employé, comme exigeant un matériel assez compliqué et entraînant une certaine lenteur dans les opérations.

Le moyen à l'aide duquel on fait la mesure au volume n'offre pas les mêmes avantages, car on ne peut faire varier le volume de la dissolution titrée comme on en fait varier le poids. Toutefois Gay-Lussac fait remarquer que l'inconvénient n'est pas très-grave, parce que, en conservant le volume de la dissolution saline constant, il suffit de faire varier le poids de l'alliage et d'en prendre dans chaque cas particulier un poids tel, qu'il contienne approximativement 1 gramme d'argent fin. Si donc ce procédé nécessite quelques corrections relatives à la température, il a l'avantage d'être plus rapide, tout en donnant une précision suffisante, et d'être applicable à des essais nombreux et journaliers ; d'où il suit que le procédé de la mesure au volume a seul prévalu dans la pratique, et que c'est celui que Gay-Lussac a installé au Bureau de garantie de Paris, où il a toujours fonctionné avec une régularité et une sécurité parfaites.

Je ne puis que renvoyer le lecteur à l'Instruction publiée par Guy-Lussac, pour tous les détails de cette installation, afin de ne mentionner ici que la disposition qu'il a imaginée pour faire la mesure au volume de la dissolution de sel marin, et faire ressortir quelques simplifications apportées successivement à l'appareil primitif de l'inventeur du procédé d'essai des matières d'argent par la voie humide.

*Pipette de Gay-Lussac.* — On vient de dire que la dis-

solution de sel marin doit être titrée de façon que 100 centimètres cubes précipitent exactement 1 gramme d'argent pur dissous dans l'acide nitrique ; or la prise de ce volume de dissolution peut se faire par le remplissage d'une pipette jaugée, à l'aide de la simple aspiration; mais, bien que ce procédé soit d'une très-grande simplicité et n'exige aucun appareil particulier, Gay-Lussac en a conseillé et adopté définitivement un autre, qu'il regardait comme plus sûr, d'une manipulation plus facile encore et qu'il a décrit en ces termes :

« Dans ce procédé, la pipette est remplie par le haut comme une bouteille au lieu de l'être par aspiration, et, de plus, elle est entièrement fixe. La *fig.* 1 représente l'appareil. D et D′ sont deux douilles séparées par un robinet R. La supérieure, taraudée intérieurement, reçoit par l'intermédiaire d'un bouchon de liége L le tube T, qui amène la dissolution de sel marin. La douille inférieure est mastiquée avec la pipette; elle porte un robinet à air R′ et une vis V qui règle une petite ouverture destinée à laisser rentrer l'air très-lentement dans la pipette. Au-dessous du robinet R′, un tube d'argent N, d'un étroit diamètre, soudé à la douille, conduit la dissolution dans la pipette, en permettant à l'air qu'elle déplace de s'échapper par le robinet R′.

» La manière de remplir la pipette est très-simple. On commence par appliquer l'index de la main gauche sur l'orifice inférieur C, puis on ouvre les deux robinets R et R′. Lorsque le liquide approche du col de la pipette, on en modère l'arrivée, et aussitôt qu'il s'est élevé de quelques millimètres au-dessus du trait *ab*, on ferme les deux robinets et on ôte l'index. Il ne s'agit plus maintenant que de régler la pipette, et, pour y parvenir, il faut que le liquide touche le trait *ab* et qu'il n'en reste pas d'adhérent extérieurement au bec de la pipette.

» Pour cela, on y laisse rentrer l'air très-lentement en desserrant la vis V; on enlève rapidement, à l'aide d'une

éponge, la goutte adhérente à l'orifice de la pipette, et l'on place prestement sous cet orifice le flacon destiné à recevoir la dissolution, puis on ouvre le robinet R', et l'écoulement a lieu. Telle est, en abrégé, la manipulation de la pipette de Gay-Lussac.

Fig. 1.




Simples en apparence, la construction et la manipulation de cet appareil offrent cependant certaines difficultés : premièrement, la nécessité de deux robinets étanches aux gaz et aux liquides, autrement la pipette ne resterait pas pleine lorsqu'on enlève l'index; secondement, l'affleurement se fait avec lenteur, et la moindre inattention le fait dépasser, ce qui nécessite la remise en place de l'index et l'introduction d'une petite quantité de dissolution; enfin la

position rapprochée des deux robinets R et R′ fait que quelquefois on tourne l'un pour l'autre, ce qui occasionne des retards fort préjudiciables à la rapidité des opérations.

*Pipette de M. Stas.* — La disposition imaginée par M. Stas supprime à la fois et les robinets et les tâtonnements de l'affleurement. La forme généralement adoptée pour la pipette est celle représentée (*fig.* 2). On voit qu'elle est effilée par les deux extrémités *a* et *b*. L'inférieure possède un orifice d'écoulement de 3 à 4 millimètres de diamètre, tandis que l'extrémité supérieure présente une ouverture beaucoup plus étroite.

Fig. 2.




A la rigueur, la pipette n'a pas besoin d'avoir exactement une capacité de 100 centimètres cubes, puisqu'il suffit que le volume de dissolution qui s'en écoule précipite exactement 1 gramme d'argent pur. Toutefois, pour avoir un volume de liquide favorable à l'agitation, et pour que, après l'éclaircissement de la liqueur, la précipitation de $\frac{1}{2}$ et même de $\frac{1}{4}$ de milligramme d'argent produise une nébu-

losité facilement appréciable, il est bon que la capacité de ladite pipette ne s'éloigne pas trop de 1 décilitre.

Le remplissage de la pipette de M. Stas se fait par le bas, et c'est pour cette raison que son extrémité *b* doit avoir une forme cylindrique apte à recevoir l'emboîtement d'un tube de caoutchouc, qui amène la dissolution de sel marin.

La pipette étant installée sur un support fixe, voici comment se fait le remplissage. A l'orifice *b*, on ajuste l'extrémité d'un tube de caoutchouc qui relie la pipette avec le réservoir contenant la dissolution salée, ce réservoir étant généralement placé beaucoup au-dessus du plan horizontal passant par l'orifice *a*. Entre la pipette et le réservoir est installé un robinet pour établir ou interrompre la communication entre ces deux récipients. Le tube de caoutchouc restant fixé par son élasticité à l'orifice *b*, on ouvre le robinet, et la dissolution de sel marin monte graduellement dans la pipette. Lorsque le niveau atteint le col, on modère l'arrivée du liquide et on le laisse monter jusqu'à ce qu'il déborde faiblement de l'orifice *a*, et l'on ferme le robinet. La pipette se trouve ainsi totalement remplie, puisqu'un léger excédant de dissolution s'est déversé dans la capsule C, destinée à cet usage. Après la fermeture du robinet, l'orifice *a* est surmonté d'un ménisque liquide plus ou moins convexe, que l'on peut faire disparaître en l'absorbant à l'aide d'une petite éponge humide.

Pour laisser écouler le contenu de la pipette, on procède de la manière suivante : on pose l'index de la main gauche sur l'ouverture *a*, tandis que avec la main droite on détache le tube de caoutchouc. Lorsque cette dernière manœuvre est faite convenablement, la pratique apprend bien vite la manière de l'exécuter sûrement. L'orifice *b* de la pipette se trouve terminé par une surface liquide sensiblement plane, et la dissolution peut être retenue dans la pipette aussi longtemps que l'index ferme l'ouverture *a*. On a, de cette façon, tout le temps nécessaire pour placer

le flacon qui contient l'alliage dissous juste au-dessous de l'orifice *b*; et si, à ce moment, on débouche l'ouverture *a*, la dissolution s'écoule librement.

Il peut arriver quelquefois que, en retirant trop vivement le tube de caoutchouc, il se fasse une sorte de succion à l'orifice *b*, ce qui détermine la rentrée d'une bulle d'air plus ou moins volumineuse qui traverse la pipette et vient se loger à sa partie supérieure. Dans cette circonstance, il est nécessaire de replacer le tube de caoutchouc et de déterminer la rentrée d'une petite quantité de dissolution, afin de remplir la pipette; mais, je le répète, avec un peu de pratique, on évite aisément cette cause de retard.

Par cette courte description, on reconnaît combien la disposition de la pipette de M. Stas est plus simple que celle de Gay-Lussac, et combien surtout sa manœuvre est plus expéditive. L'admirable méthode d'essai de Gay-Lussac se trouve ainsi notablement simplifiée dans sa partie instrumentale, et cela explique pourquoi la nouvelle pipette a été substituée à l'ancienne dans tous les laboratoires où la voie humide est employée.

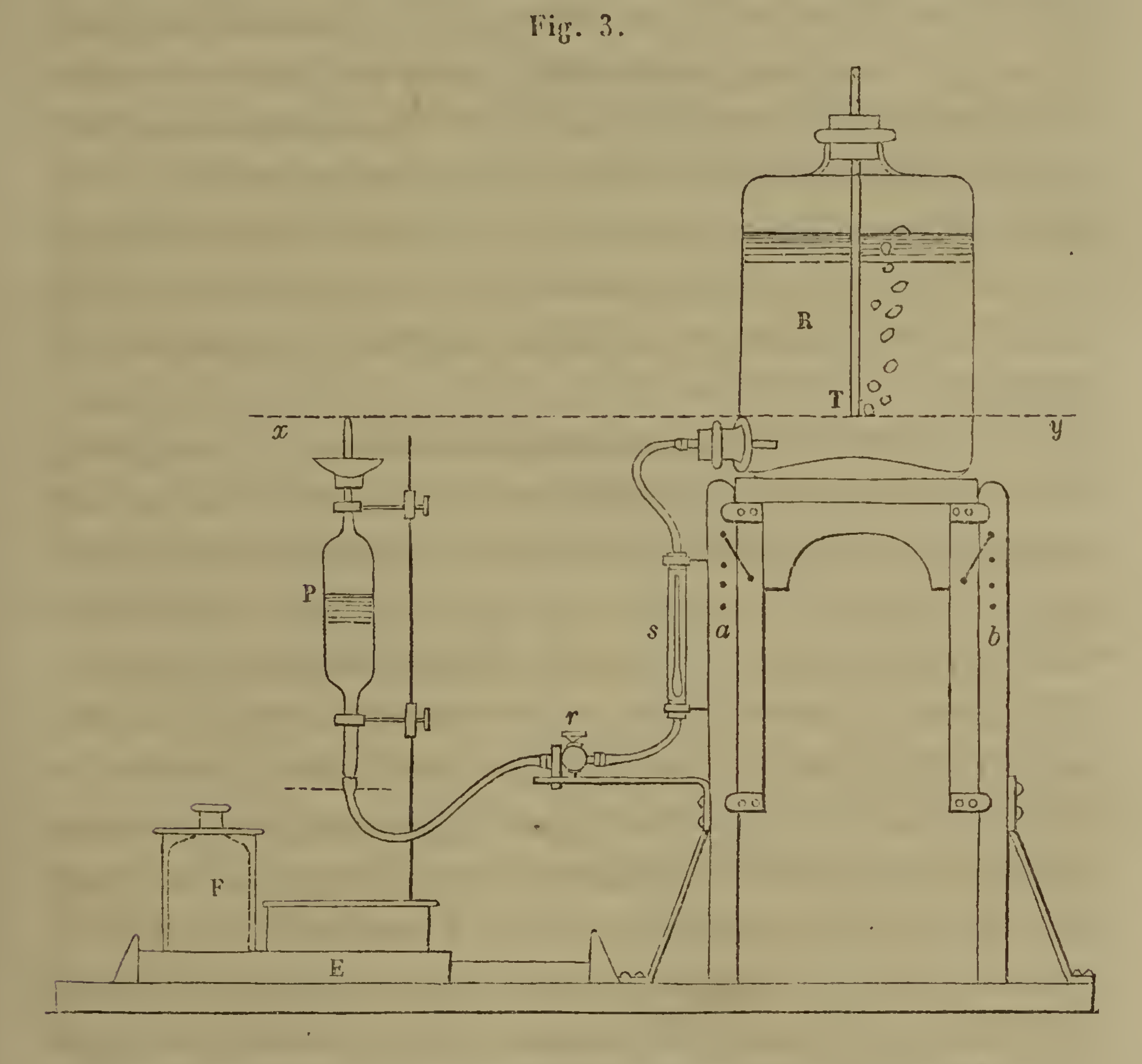
Mais, malgré ces simplifications, il existe encore une grande sujétion, commune aux deux pipettes qui viennent d'être décrites. Elle consiste en ce que, lors du remplissage, l'une des mains de l'opérateur et le plus souvent les deux se trouvent astreintes à régler l'écoulement de la liqueur et à obtenir l'affleurement, et que, pendant ce temps, il est impossible à cet opérateur de faire aucune autre manipulation. On admettra donc sans difficulté qu'une disposition dans laquelle le remplissage de la pipette se ferait sans nécessiter la présence et la surveillance de l'opérateur, augmenterait notablement la célérité des essais.

*Appareil à niveau constant.* — Dans toutes les installations de la voie humide, le réservoir qui renferme la dissolution de sel marin est toujours placé fort au-dessus de la pipette; mais si cette disposition a l'avantage de rendre

le remplissage plus prompt, elle offre l'inconvénient d'exiger la surveillance incessante de l'opérateur, afin de ne pas perdre de la dissolution. Par contre, si l'on fait en sorte qu'à la fin du remplissage la pression soit la même sur le plan horizontal passant par le point d'affleurement de la pipette et par le réservoir, il y aura équilibre dans la masse liquide; par suite le remplissage se produira sans nécessiter la surveillance de l'opérateur et sans avoir à redouter aucune perte de liqueur.

J'ai obtenu ce résultat à l'aide d'une installation fort simple. Elle consiste (*fig.* 3) à faire fonctionner le récipient R à la façon du flacon de Mariotte et à le placer à une hauteur telle, que l'orifice du tube T, qui règle l'écoulement, et le point d'affleurement de la pipette soient sur le même plan horizontal *xy*.

Fig. 3.



D'autre part, on sait qu'il est avantageux de préparer une assez grande quantité de dissolution de sel marin, et que le plus ordinairement cette dissolution est renfermée dans des tourilles de verre de 50 à 60 litres de capacité. Toutes les fois qu'on pourra transformer ces tourilles en flacons de Mariotte, ce sera le mieux, car alors tout le système offre une grande simplicité. Mais il n'est pas toujours facile de placer ces tourilles à la hauteur convenable, ni assez proches de la pipette, sans qu'elles deviennent gênantes; aussi est-ce pour ces motifs que j'ai adopté de préférence pour réservoir un flacon tubulé par le bas et de 4 à 5 litres de capacité, en sorte que la quantité de dissolution qu'il contient peut suffire à quarante essais au moins. Ce récipient très-portatif, que l'on remplit chaque fois qu'il est nécessaire, est placé sur une plate-forme mobile, à crémaillère, entre deux montants verticaux *ab*, maintenus par de petits étais de fer. La crémaillère sert à placer la plate-forme à des hauteurs variables, suivant la grandeur des pipettes.

Le récipient R est mis en communication avec la pipette P à l'aide d'un tube de caoutchouc sur le trajet duquel sont établis : 1° un tube *s* renfermant un thermomètre servant à indiquer la température de la liqueur qui se rend dans la pipette; 2° un robinet *r*. Il est évident que, lorsque le robinet est ouvert, la pipette se remplit par le bas, et le niveau de la dissolution monte graduellement dans son intérieur, jusqu'à ce qu'il atteigne le plan *xy*; à ce moment, l'équilibre se produit. Pendant le remplissage, l'écoulement est réglé par la rentrée de l'air à l'extrémité du tube T, rentrée qui cesse complétement dès que le liquide est arrivé à l'orifice supérieur de la pipette. Dans ces conditions, l'affleurement s'établit en vertu du principe d'équilibre des liquides de même densité dans les vases communiquants; dès lors le remplissage de la pipette s'effectue naturellement, d'une façon rigoureuse, il n'exige pas la présence de

l'opérateur, qui peut en toute sécurité vaquer à d'autres manipulations.

On doit faire en sorte que la vitesse d'écoulement ne soit pas trop grande, car, lorsque la dissolution atteint la partie effilée de la pipette, elle éprouve une accélération provenant de la diminution de section de ce récipient, ce qui produit un petit jaillissement de la liqueur qu'il importe d'éviter. On y parvient en réduisant la section du tube de caoutchouc, et notamment en employant un robinet percé d'un trou de faible diamètre, que l'expérience apprend à déterminer; mais on obtient plus aisément le résultat désiré, lorsque le tube T est percé d'un trou variant de 1 millimètre à 1 $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre.

D'un autre côté, il est préférable que l'affleurement soit obtenu de telle sorte que l'orifice supérieur de la pipette soit surmonté d'un petit ménisque convexe que l'on peut toujours enlever à l'aide d'une éponge mouillée si on le désire, mais qu'il est mieux de conserver, attendu que l'apposition du doigt en écrasant ce ménisque n'emprisonne pas de bulle d'air et laisse la pipette rigoureusement pleine. On arrive par tâtonnement à obtenir ce ménisque, en élevant ou en abaissant graduellement l'orifice inférieur du tube T.

Avec un remplissage exécuté dans les conditions ci-dessus, les opérations peuvent se succéder avec beaucoup de rapidité. En effet, le reste de l'installation étant analogue aux dispositions adoptées par Gay-Lussac, la manœuvre reste la même, et voici comment l'opérateur doit procéder.

La pipette étant supposée remplie, il pose son index gauche sur l'orifice supérieur, de sa main droite il ferme le robinet *r* et enlève le tube de caoutchouc; il fait ensuite glisser le chariot E qui amène le flacon F sous l'orifice d'écoulement de la pipette; à ce moment il ôte l'index, et la dissolution salée s'écoule d'un jet continu. Lorsque la pipette est vidée, il ramène le chariot à sa première position, il

replace le tube de caoutchouc et ouvre le robinet; le remplissage commence aussitôt et se continue sans qu'il ait à s'en préoccuper, d'après ce qui a été dit plus haut.

Or c'est pendant ce remplissage que l'opérateur enlève le flacon qui vient de recevoir la dissolution de sel marin, qu'il le bouche avec les soins nécessaires et le place à son numéro d'ordre dans l'agitateur, et qu'enfin il substitue un nouveau flacon au précédent. Dans le temps qu'il a effectué ces diverses manipulations, la pipette s'est remplie de nouveau, l'affleurement s'est réalisé, et il n'a plus qu'à répéter les mêmes manœuvres de tout à l'heure, et ainsi de suite. En procédant de cette façon, les opérations se succèdent avec célérité et sans précipitation, puisque le remplissage se fait en quelque sorte automatiquement, ce qui laisse à l'opérateur toute sa liberté d'action.

En résumé, la disposition que je viens de décrire fonctionne avec une parfaite régularité; elle abrége notablement la durée des opérations en éliminant toute méprise et en annulant toute cause d'inattention. Elle occupe peu de place, car tout le système repose sur une planchette de 80 centimètres de longueur sur 40 centimètres de largeur. Elle est facilement transportable et peut être installée sur la première table venue; sous ce rapport, elle se prête aisément à la démonstration de la voie humide dans les cours publics.

Enfin elle n'est pas spéciale, car le lecteur a déjà reconnu sans doute qu'elle est applicable à toutes les méthodes d'essai basées sur les liqueurs titrées.

---

# L'EAU, DANS LES ÉLECTROLYSES, N'EST PAS DÉCOMPOSÉE PAR LE COURANT ÉLECTRIQUE;

Par M. Edm. BOURGOIN.

---

Des ouvrages récents ont adopté le résultat de mes recherches sur les décompositions électrolytiques; cependant, comme les Mémoires qui se rapportent à cette question sont disséminés dans divers Recueils, et qu'ils ont été publiés à des époques assez éloignées les unes des autres, on comprend qu'il soit assez difficile de les analyser exactement, d'autant plus qu'il s'agit de détruire certaines doctrines fausses admises depuis longtemps comme des vérités démontrées.

C'est ainsi que, jusque dans ces dernières années, on a admis que l'eau acidulée est décomposée par le courant, l'acide ajouté rendant seulement le liquide conducteur de l'électricité. Cette manière simple d'envisager le phénomène électrolytique est complétement erronée : l'eau n'est pas décomposée par le courant électrique. Voici comment on peut démontrer cette proposition, en laissant de côté toute discussion théorique sur la nature des corps pour s'appuyer exclusivement sur des faits.

Soit un vase divisé exactement en deux parties égales par une cloison imperméable, percée d'une ouverture propre à laisser passer le courant, mais assez petite pour empêcher le mélange des liquides contenus dans chaque compartiment. L'appareil est d'ailleurs tellement disposé qu'on peut à volonté recueillir les gaz qui se dégagent à l'un ou à l'autre pôle.

L'eau étant d'abord acidulée avec de l'acide sulfurique

$(SHO^4)$ [1], on recueille, par exemple, l'hydrogène; soit P son poids. L'expérience terminée, on soumet à l'analyse les liquides contenus dans chaque compartiment. On observe alors, et c'est là le point capital, que l'acide contenu dans le compartiment P a perdu une certaine quantité d'acide $\alpha$, tandis que celui du compartiment N a diminué précisément de la même valeur. L'acide sulfurique électrolysé est donc $2\alpha$; or cette quantité contient une proportion d'hydrogène rigoureusement égale à $\frac{P}{3}$. On en conclut immédiatement que ce qui se décompose n'est pas $SHO^4$, mais bien $(SHO^4 + H^2O^2)$.

On ne peut faire que deux hypothèses pour interpréter ce résultat :

1° L'eau et l'acide sont décomposés simultanément :

$$SHO^4 = (SO^3 + O) + \ldots H$$
$$H^2O^2 = \quad O^2 \quad + \ldots H^2;$$

2° Le courant décompose un corps qui répond à la formule $SO^3\,3\,HO$ :

$$SO^3\,3\,HO = (SO^3 + O^3) + \ldots H^3.$$

Les faits qui vont suivre démontrent que cette deuxième interprétation doit être seule admise.

J'ai d'abord opéré avec des courants d'une intensité variable sur des liquides compris entre $SHO^4 + 3\,Aq$ et $SHO^4 + 125\,Aq$, et, dans chaque cas, le rapport précédent s'est toujours rigoureusement vérifié. Il est probable qu'il en serait autrement si l'eau et l'acide s'électrolysaient chacun d'une manière indépendante; mais j'admets volon-

---

(1) $H = 1$, $O = 8$, $S = 16$.

tiers que ce fait ne constitue pas une raison suffisante pour en conclure que l'eau n'est pas un électrolyte.

Observons cependant que le composé $SO^3\,3HO$, ou, si l'on veut, $S^2H^2O^8, 2\,H^2O^2$, n'est pas un groupement moléculaire tout à fait hypothétique, puisqu'il a déjà été déduit du phénomène de contraction maximum que l'on observe quand on ajoute une molécule d'eau, $H^2O^2$, à un équivalent d'acide sulfurique.

Lorsque l'on remplace l'acide sulfurique par de l'acide azotique, l'expérience démontre que le courant porte exclusivement son action sur $AzO^5\,2\,H^2O^2$ :

$$AzO^5\,2\,H^2O^2 = (AzO^5 + 2\,O^2) + \ldots\,2\,H^2.$$

Les chimistes sont généralement d'accord pour admettre l'existence de ce composé, bien qu'il ne se cristallise pas.

En multipliant mes expériences, j'ai été assez heureux pour découvrir un corps cristallisé s'électrolysant seul quand il est en dissolution dans l'eau. Ce corps est l'acide oxalique

$$C^4H^2O^8.2\,H^2O^2 = (C^4O^8 + 2\,O^2) + \ldots\,3\,H^2.$$

Comme, d'autre part, il ne dégage que de l'acide carbonique pur au pôle positif, on en conclut que l'oxygène brûle à ce pôle une quantité correspondante d'acide oxalique

$$2\,(C^4H^2O^8.2\,H^2O^2) + 2\,O^2 = 4\,C^2O^4 + 4\,H^2O^2.$$

Il en résulte, si cette interprétation est vraie, que la perte d'acide au pôle positif, contrairement à ce que l'on observe pour l'acide sulfurique, est plus considérable qu'au pôle négatif. L'expérience vérifie cette conséquence, elle fait voir que ces pertes sont entre elles :: 3 : 1, ce

qui est rigoureusement en rapport avec les équations précédentes :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Perte d'acide | 1° Au pôle N, | par le courant... | 1 molécule. |
| | 2° Au pôle P, | par le courant... | 1 | » |
| | | par combustion .. | 2 | » |

Voici un autre exemple non moins concluant :

Lorsque l'on acidule de l'eau avec de l'acide formique, on ne recueille que de l'acide carbonique pur au pôle positif pendant toute la durée de l'expérience. On ne peut faire que trois hypothèses pour expliquer ce résultat.

1° L'acide se décompose seul :

$$2(C^2H^2O^4) = 2(C^2HO^3 + O) + \dots H^2;$$

au pôle P :

$$2(C^2HO^3 + O) = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

2° L'eau est seule décomposée :

$$H^2O^2 = O^2 + \dots H^2,$$
$$C^2H^2O^4 + O^2 = C^2O^4 + H^2O^2.$$

3° L'eau et l'acide sont décomposés simultanément :

$$2(C^2HO^3 + O) + O^2 = 2C^2O^4 + H^2O^2;$$

soit $\alpha$ la quantité d'acide décomposé.

Dans le premier cas, la perte, nulle dans le compartiment positif, est égale à $\frac{\alpha}{2}$ dans le compartiment N. Dans le second, elle est au contraire nulle dans le compartiment N, égale à $\alpha$ au pôle P; enfin, dans le troisième, elle est égale à $\frac{\alpha}{2}$ dans chaque compartiment.

L'expérience démontre que la perte est nulle dans le

compartiment positif : d'où la conclusion que l'eau n'a pas été décomposée par le courant.

J'ajoute enfin que, si l'on remplace les acides par des alcalis ou même par des sels, on arrive exactement aux mêmes conséquences.

Objectera-t-on que, lorsque le corps dissous aura passé en suffisante quantité dans l'un des compartiments, l'eau sera à son tour directement décomposée par le courant? A cela je réponds que, quand on opère dans un voltamètre ordinaire, contenant de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique, par exemple, l'acide se reproduisant continuellement au pôle P, on obtiendra de l'oxygène et de l'hydrogène tant qu'il y aura du liquide dans l'appareil, sans cependant qu'une trace d'eau ait été décomposée par le courant. Il y a plus : si l'acide ne s'électrolyse pas, la décomposition sera nulle. C'est ce que j'ai observé quand, à l'aide d'une pile de 24 éléments, j'ai cherché à électrolyser de l'eau pure acidulée avec de l'acide borique pur : même en rapprochant les électrodes à une faible distance, aucune bulle gazeuse ne s'est montrée sur les électrodes.

### *Conclusion.*

L'eau, dans les électrolyses, n'est pas décomposée par le courant électrique.

# RECHERCHE ET DOSAGE DU CARBONE COMBINÉ DANS LE FER MÉTÉORIQUE;

Par M. Joseph BOUSSINGAULT.

Le graphite, le fer carburé, le charbon ayant probablement appartenu à des matières bitumineuses, ont été signalés dans les fers et les pierres météoriques. Mes recherches ont eu uniquement pour but de constater si, dans certains fers d'origine cosmique, il y a du carbone au même état que celui où on le trouve dans les fers provenant des usines, dans l'acier; état désigné par les métallurgistes sous le nom de *carbone combiné*, et dont peut-être le caractère le plus saillant est de disparaître complétement pendant l'émission du gaz hydrogène résultant de l'attaque du métal par un acide. Le carbone combiné ne peut donc être mis en évidence que par les procédés employés pour le doser dans les fers et les aciers : la chloruration opérée par le bichlorure de mercure.

I. *Fer météorique de Caille* (*Alpes-Maritimes*) :

Ce fer était en copeaux. Après l'avoir traité par une solution de potasse, puis par l'éther pour éliminer les matières organiques qui pouvaient adhérer à la surface, on l'a séché dans un courant de gaz hydrogène maintenu au rouge naissant.

| | |
|---|---|
| 0gr,986 de fer chloruré ont donné pour résidu une matière charbonneuse d'un noir mat et très-divisée, pesant | gr 0,0065 |
| Après la combustion et la réduction | 0,0050 |
| Carbone brûlé | 0,0015 |

II. Un fragment de fer de Caille pesant 5 grammes a été chloruré. Résidu charbonneux, noir, terne, extrêmement divisé.

| | |
|---|---|
| Poids | $0^{gr},0330$ |
| Après combustion et réduction | $0,0270$ |
| Carbone disparu | $0,0060$ |

Après la chloruration, le charbon, très-volumineux, a brûlé à la manière de l'amadou, quand on eut chauffé l'extrémité de la nacelle de platine dans laquelle il était déposé.

Dans les expériences I et II, $5^{gr},986$ de fer ont donné :

Carbone ............ $0^{gr},0075$

Pour 1 gramme :

Carbone combiné..... $0^{gr},0012$

C'est la proportion qu'on trouve dans certains fers d'usine.

III. 1 gramme de fer de Caille a donné à l'analyse :

| | |
|---|---|
| $Fe^2O^3$ | $1^{gr},279$ |
| NiO | $0,124$ |

IV. De $1^{gr},2$ de fer on a obtenu :

| | |
|---|---|
| NiO | $0^{gr},151$ |
| Nickel | $0,1188$ |

1 gramme de fer météorique a donné par la méthode volumétrique :

Fer................ $0^{gr},8973$

| | III. | IV. |
|---|---|---|
| Fer | 89,53 | 89,73 |
| Nickel | 9,76 | 9,90 |
| Carbone combiné | 0,12 | 0,12 |
| Insoluble dans l'acide, substances indéterminées, pertes ([1]) | 0,59 | 0,25 |
| | 100,00 | 100,00 |

On a reconnu des traces de soufre; on n'a pas réussi à mettre en évidence la présence du chrome; on n'a pas cherché le cobalt.

Ces deux analyses, faites sur deux fragments de fer, diffèrent notablement de celles faites antérieurement par le duc de Luynes et M. Rivot :

| | Rivot. | | | de Luynes. |
|---|---|---|---|---|
| Fer | 92,3 | 92,7 | | 87,6 |
| Nickel | 6,2 | 5,6 | | 11,4 |
| Chrome, cobalt, silicium | » | 00,9 | Cuivre | traces |
| | 98,5 | 99,2 | | 99,0 |

*Fer météorique de Lenarto (Hongrie) :*

I. 1gr,265 chloruré par le bichlorure de mercure :

| | gr |
|---|---|
| Poids du résidu | 0,0040 |
| Après combustion et réduction | 0,0040 |
| Carbone | 0,0000 |

II. 1 gramme chloruré :

| | gr |
|---|---|
| Poids du résidu | 0,0045 |
| Après combustion et réduction | 0,0045 |
| Carbone | 0,0000 |

([1]) Le résidu insoluble dans l'acide paraît contenir du fer chromaté.

Le résidu obtenu après la chloruration était d'un gris métallique; chauffé à l'air, on remarquait quelques étincelles brillantes. La matière brûlée, probablement des particules de fer, prenait une teinte brune qui disparaissait par la réduction dans le courant de gaz hydrogène.

Il n'y aurait donc pas de carbone combiné dans le fer de Lenarto, ni du graphite, qu'on aurait certainement aperçu dans le résultat de la chloruration.

De 1gr,265 de fer, soumis à l'action du bichlorure de mercure, on a retiré :

| | |
|---|---|
| NiO................ | 0gr,138 |
| Nickel.............. | 0,1086 |

et une trace de cuivre.

Dans 1 gramme de fer météorique, on a dosé par la méthode volumétrique :

| | |
|---|---|
| Fer............... | 0gr,915 |

L'échantillon examiné contenait :

| | |
|---|---|
| Fer............... | 91,50 |
| Nickel............. | 8,58 |
| Cuivre............. | indices |
| Carbone............ | 0,00 |
| Soufre............. | 0,00 |
| Résidu insoluble..... | 0,30 |
| | 100,38 |

On n'a pas cherché le phosphore, le chrome, le cobalt. Cette composition diffère peu de celle que Wehrle assigne au fer de Lenarto :

| | |
|---|---|
| Fer................ | 90,9 |
| Nickel............. | 8,5 |
| Cobalt............. | 0,7 |
| Cuivre.............. | traces |
| | 100,1 |

## SUR LA CONICINE ARTIFICIELLE;

Par M. H. SCHIFF [1].

(Extrait par M. Ad. Wurtz.)

L'auteur revient sur la base artificielle qu'il a obtenue en faisant réagir l'ammoniaque sur l'aldéhyde butyrique, et qui présente la composition et un grand nombre de propriétés de la conicine. Il avait exposé à la chaleur du soleil, pendant les mois de l'été, une solution de 250 grammes d'aldéhyde butyrique dans l'alcool ammoniacal. Après avoir séparé du liquide par distillation l'ammoniaque, l'alcool et l'aldéhyde butyrique en excès, il a obtenu un résidu brun sirupeux qu'il a chauffé pendant un jour de 130 à 150 degrés, et qu'il a ensuite distillé dans un courant de vapeur d'eau, de manière à séparer les produits volatils. Le résidu résineux a été chauffé de nouveau à 200 degrés, puis soumis de nouveau à l'action de la vapeur d'eau.

Le produit oléagineux qui avait passé à la distillation ayant été épuisé par l'acide chlorhydrique, les bases se sont dissoutes et ont été séparées ainsi des hydrogènes carbonés. On les a mises en liberté par la potasse et on les a soumises à la distillation fractionnée dans un courant d'hydrogène. On a obtenu ainsi deux produits à point d'ébullition constant; l'un passant de 166 à 170 degrés, l'autre de 205 à 215 degrés. Le produit passant de 166 à 170 degrés était la conicine artificielle $C^8H^{15}Az$. Elle présentait la plupart des propriétés de la conicine naturelle, mais

---

[1] *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. V, p. 42.

l'auteur insiste en même temps sur les légères différences qu'il a déjà signalées entre les deux corps.

En effet, si le point d'ébullition est le même (168-170°), le coefficient de dilatation de la base artificielle est un peu plus fort que celui de la base naturelle, et sa solubilité dans l'eau est un peu moins grande. Mais la principale différence est l'absence de pouvoir rotatoire dans la base artificielle. L'auteur considère donc les deux corps comme isomériques et propose pour la conicine artificielle la dénomination de *paraconicine*. Ayant constaté que l'œnanthol et l'iodure d'éthyle sont sans action sur la paraconicine, il estime que celle-ci ne renferme plus d'hydrogène remplaçable (typique) et adopte, en conséquence, la formule suivante pour exprimer sa constitution

$$\left.\begin{array}{l}CH^3-CH^2-CH=CH\\CH^3-CH^2-CH^2=CH\end{array}\right\rangle Az.$$

Quant à la portion du liquide bouillant au delà de 200 degrés, elle renferme la base $C^{16}H^{27}Az$ qui dérive de la tétrabutyraldine $C^{16}H^{29}AzO$. Elle bout à 210 degrés et possède à 15 degrés la densité 0,915.

En terminant, M. Schiff fait remarquer que la base $C^{10}H^{19}Az$ récemment obtenue par M. Ljubavin, par l'action de l'ammoniaque sur la valéraldéhyde, est l'homologue de la paraconicine et possède la constitution

$$\left.\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\end{array}\right\rangle CH-CH=CH-Az=CH-CH^2-CH\left\langle\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\end{array}\right.$$

L'aldéhyde valérique actif donnerait sans doute le vrai homologue de la conicine.

---

# SUR LA DICHLORHYDRINE;

PAR MM. AD. CLAUS ET NAHMACHER (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

---

Le meilleur mode de préparation de la dichlorhydrine est celui qui a été proposé par M. Carius, et qui consiste à traiter la glycérine par le chlorure de soufre. Il convient d'employer de la glycérine préalablement chauffée à 195 degrés, et de la traiter par deux fois et demie son poids de sous-chlorure de soufre.

La réaction principale s'accomplit selon l'équation

$$C^3H^8O^3 + 2(S^2Cl^2) = C^3H^6Cl^2O + SO^2 + 2HCl + 3S.$$

En raison de certaines réactions secondaires, on n'obtient que 150 à 160 grammes de dichlorhydrine pour 200 grammes de glycérine. En oxydant la dichlorhydrine au moyen du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, MM. Markownikow et Watt (2) ont observé la formation de la dichloracétone, ou du moins d'un corps qui en possède l'odeur irritante, et celle de l'acide monochloracétique. D'après les auteurs, la dichloracétone ainsi obtenue serait isomérique et non identique avec le produit qui résulte de l'action du chlore sur l'acétone. Ce dernier bout, à l'état de pureté, à 120 degrés et est doué d'une odeur agréable

---

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. V, p. 353, n° 8; 1872.

(2) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. V, p. 257, n° 6; 1872.

éthérée. Les formules suivantes exprimeraient la constitution de ces deux produits

| $CHCl^2-CO-CH^3$ | $CH^2Cl-CO-CH^2Cl$ |
|---|---|
| Dichloracétone dérivée de l'acétone. | Dichloracétone dérivée de la dichlorhydrine. |

Une oxydation plus profonde de la dichlorhydrine donne de l'acide chloracétique, en même temps qu'il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique.

M. Nahmacher a réussi à préparer la *diiodhydrine* $C^3H^6I^2O$ par double décomposition entre la dichlorhydrine et l'iodure de potassium. On enferme les deux corps avec de l'eau dans des tubes scellés qu'on chauffe pendant douze à quatorze heures au bain de sel. Il se sépare un corps oléagineux, dense, coloré en brun par de l'iode, et qu'on décolore en l'agitant à plusieurs reprises avec une solution faible d'hydrogène sulfuré. Le produit ainsi purifié est un liquide jaune, épais, d'une densité de 2,4, et qui se prend entre — 16 degrés et — 20 degrés en une masse cristalline blanche. Il ne distille pas sans altération, mais émet des vapeurs d'iode, lorsqu'on le chauffe de 70 à 76 degrés. Parmi les produits de la décomposition par la chaleur, l'auteur croit pouvoir signaler l'iodure d'allyle et l'alcool allylique. Chauffée avec l'ammoniaque aqueuse, la dichlorhydrine ou la diiodhydrine donne, indépendamment du sel ammoniac, un chlorhydrate simple que l'on peut extraire à l'aide de l'alcool. C'est le chlorhydrate de glycéramine que MM. Berthelot et de Luca ont obtenu avec la dibromhydrine.

A la formule $C^3H^9AzO^2$, donnée par ces chimistes, les auteurs substituent, pour la base qu'ils ont obtenue, la formule $C^3H^7AzO$. Ils pensent que l'ammoniaque agit de deux manières différentes sur la dichlorhydrine : 1° en lui enlevant de l'acide chlorhydrique; 2° en substituant un

groupe $AzH^2$ à 1 atome de chlore

$$C^3H^6Cl^2O - HCl = C^3H^5ClO,$$
$$C^3H^5ClO + AzH^3 = HCl + C^3H^5(AzH^2)O.$$

On observe une réaction complétement différente en chauffant la dichlorhydrine avec une solution alcoolique concentrée d'ammoniaque. Il se dépose alors dans les tubes, indépendamment des cristaux de sel ammoniac, une masse amorphe gélatineuse, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, et dans les acides. Ce corps paraît être identique avec celui que M. Reboul a obtenu en traitant le glycide monochlorhydrique par l'ammoniaque. Les auteurs lui attribuent la formule un peu compliquée $C^{12}H^{27}Cl^2Az^3O^4$ et le nomment *chlorhydrinimide*. D'après eux, il prend naissance en vertu de la réaction suivante

$$4C^3H^6Cl^2O + 9AzH^3 = C^{12}H^{27}Cl^2Az^3O^4 + 6AzH^4Cl.$$

## SUR LA PRÉPARATION DE L'AZOBENZIDE;

PAR M. RASENACK [1].

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

On sait qu'en soumettant la nitrobenzine à l'ébullition avec une solution alcoolique de soude, M. Mitscherlich a obtenu en 1834 l'azoxybenzide $C^{12}H^{10}Az^2O$, laquelle, soumise à la distillation sèche, donne l'azobenzide ou azobenzol $C^{12}H^{10}Az^2$. L'auteur a décrit, pour la préparation de ce dernier corps, divers procédés, dont l'un est une modification du procédé primitif de Mitscherlich. Il consiste à

[1] *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. V, p. 364, n° 8; 1872.

porter à l'ébullition, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, 1 partie d'hydrate de soude, 5 à 6 parties d'alcool et à y ajouter peu à peu 2 parties de nitrobenzine.

La réaction terminée, on distille la plus grande partie de l'alcool; on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique faible, auquel on ajoute une solution de chlore, et on agite le tout avec de la benzine qui s'empare de l'azoxybenzide et l'abandonne après l'évaporation sous forme solide.

Pour convertir l'azoxybenzide en azobenzide par l'action de la chaleur, il convient de modérer la réaction en mélangeant l'azoxybenzide avec deux fois son poids de sel marin. On soumet le mélange à la distillation.

L'auteur décrit une autre réaction capable de fournir l'azobenzide, mais sans la recommander comme un procédé de préparation avantageux. Elle consiste à chauffer avec de l'amalgame de sodium un mélange de nitrobenzine et d'aniline, délayé dans de la benzine

$$C^6H^5(AzH^2) + C^6H^5(AzO^2) + 2Na = 2NaOH + \underbrace{\begin{matrix} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az - C^6H^5 \end{matrix}}_{\text{Azobenzide.}}$$

La réaction terminée, l'azobenzide cristallise, lorsqu'on évapore la solution benzique.

Enfin une dernière méthode consiste à réduire la nitrobenzine par le sodium. On dissout la nitrobenzine dans l'éther aqueux, et l'on traite la solution par l'amalgame de sodium, en employant 2 molécules de sodium pour 1 molécule de nitrobenzine : il se forme de l'hydrate de sodium insoluble dans l'éther, et la solution éthérée fournit l'azobenzide par l'évaporation.

## SUR L'AZOPHÉNYLÈNE, NOUVELLE COMBINAISON AZOTÉE DE LA SÉRIE AROMATIQUE;

PAR M. RASENACK (¹).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

L'azobenzide, dont il a été question dans la Note précédente, offre, avec l'acide azobenzoïque, les mêmes relations que la benzine avec l'acide benzoïque

| Benzine. | Azobenzide. |
| --- | --- |
| $C^6H^6$ | $Az-C^6H^5 = Az-C^6H^5$ |

| Acide benzoïque. | Acide azobenzoïque. |
| --- | --- |
| $C^6H^5-CO^2H$ | $Az-C^6H^4-CO^2H = Az-C^6H^4-CO^2H$ |

On pouvait espérer dès lors que l'azobenzide se formerait par distillation de l'azobenzoate de chaux, comme la benzine se forme par la distillation du benzoate de chaux. Il n'en est rien. Lorsqu'on distille l'azobenzoate de chaux avec un excès de chaux, il se forme un corps nouveau que l'auteur nomme *azophénylène*. L'opération dont il s'agit fournit une huile rouge, dans laquelle se forment, au bout de quelque temps, de longues aiguilles. C'est un mélange d'azophénylène, qui en forme la masse principale, et d'une huile rouge foncé dont l'étude n'est pas terminée. Pour obtenir l'azophénylène à l'état de pureté on sublime le produit brut, par petites portions, dans un creuset de platine. On l'obtient ainsi sous forme de longues aiguilles fines, brillantes, d'un jaune clair, fusibles entre 170 et 171 de-

(¹) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. V, p. 367, n° 8; 1872.

grés, et qui se subliment sans altération à une température élevée. Le nouveau corps se dissout fort peu dans l'eau bouillante, mais passe facilement avec les vapeurs d'eau, sous forme de petites aiguilles presque incolores. Pendant la sublimation ou la distillation avec l'eau, il répand une odeur agréable de cannelle. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une couleur rouge foncé. L'acide nitrique paraît former un produit nitré.

La composition de l'azophénylène, qui est de l'azobenzide, moins 2 atomes d'hydrogène, est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{8}Az^{2} = \begin{array}{c} C^{6}H^{4} \\ \diagup\diagdown \\ Az\,Az \\ \diagdown\diagup \\ C^{6}H^{4}. \end{array}$$

Le *bromazophénylène* $C^{12}H^{8}Az^{2}Br^{2}$ se sépare sous forme d'aiguilles jaunes lorsqu'on ajoute du brome à une solution de 1 partie d'azophénylène dans 150 parties de benzine.

L'*hydrazophénylène* $C^{12}H^{10}Az^{2}$, isomérique avec l'azobenzide, prend naissance par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution alcoolique d'azophénylène, saturée d'ammoniaque. La liqueur se colore bientôt en brun et laisse déposer au bout de quelque temps de petites aiguilles rhombiques, incolores.

Quelquefois on a pu observer la formation d'un produit intermédiaire sous forme d'aiguilles colorées en bleu intense, lesquelles se convertissent en cristaux incolores par l'action prolongée du gaz sulfhydrique. Ces cristaux doivent être rapidement comprimés entre du papier et conservés dans des vases bouchés.

L'hydrazophénylène est presque insoluble dans l'eau et dans la benzine. L'alcool froid n'en dissout qu'une petite quantité. A 200 degrés elle perd de l'hydrogène et se convertit de nouveau en azophénylène. Pendant cette trans-

formation apparaît presque toujours un produit intermédiaire bleu. Soumis à l'ébullition, avec des acides étendus, l'hydrophénylène se dissout avec une couleur vert intense et la liqueur laisse déposer par le refroidissement de beaux cristaux verts, qui ne renferment pas des proportions constantes d'acide.

L'acide sulfurique concentré dissout l'hydrazophénylène avec une couleur d'un vert intense, qui passe bientôt au brun. La solution abandonnée à l'air humide reprend bientôt une teinte verte et laisse déposer des cristaux olive. En ajoutant du chlorure de platine acide à une solution alcoolique d'hydrazophénylène, on a obtenu un chloroplatinate

$$2(C^{12}H^{10}Az^{2})2HCl.PtCl^{4}$$

ou peut-être

$$C^{24}H^{18}Az^{4}.2HCl.PtCl^{4}.$$

## SUR LES COMBINAISONS NITROGÉNÉES DE LA SÉRIE GRASSE;

PAR MM. VICTOR MEYER ET O. STUBER [1].

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

### Nitroéthane.

On ne connaît qu'un petit nombre de combinaisons nitrogénées dans la série grasse. Les dérivés nitrés de l'acétonitrile, la chloropicrine, le nitroforme, ainsi que les dérivés nitrés des acides propionique et valérique, peuvent être considérés comme les seuls représentants des nombreuses combinaisons nitrogénées de la série aromatique.

A la vérité, on connaît dans la série grasse les éthers nitreux qui, d'après leur composition empirique, représentent des corps nitrogénés; mais en réalité ce sont des

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. V, p. 399, n° 9; 1872.

composés d'un autre ordre. Ce qui le prouve, c'est que l'hydrogène naissant les dédouble en ammoniaque et en alcool, tandis que les véritables combinaisons nitrogénées sont converties, dans ces circonstances, en ammoniaques composées. Ces différences de propriétés tiennent à la constitution même de ces corps. Dans les éthers nitreux, c'est par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène que l'azote est uni au carbone, tandis qu'il est directement uni au carbone dans les composés nitriques

$$C^6H^5-AzO^2 \text{ nitrobenzine.}$$
$$C^2H^5-O-AzO \text{ nitrite d'éthyle.}$$

Il résulte de ce qui précède qu'on pouvait prévoir l'existence dans la série grasse de combinaisons analogues à la nitrobenzine et isomériques avec les éthers nitreux, la constitution du dérivé nitroéthylique isomérique avec l'éther nitreux étant

$$C^2H^5-AzO^2.$$

Ce dérivé existe en effet et a été nommé par les auteurs *nitroéthane*. Il se forme par l'action de l'iodure d'éthyle sur le nitrite d'argent.

### *Action de l'iodure d'éthyle sur le nitrite d'argent.*

L'iodure d'éthyle réagit vivement sur le nitrite d'argent (¹). Le mélange s'échauffe et le liquide entre en ébullition. On complète la réaction en chauffant pendant quelques heures au bain-marie. On sépare le produit formé en distillant au bain d'huile. Lorsqu'on soumet le liquide obtenu à la distillation fractionnée, il passe d'abord un liquide iodé qui est probablement un mélange d'éther nitreux et d'iodure d'éthyle non attaqué, car il est à remarquer qu'il reste toujours un résidu de ce dernier, quelle que soit la

(¹) Ce sel a été préparé par double décomposition. Le bromure d'éthyle est sans action sur lui.

durée de la réaction et malgré un excès de nitrite d'argent. Quand le mélange dont il s'agit a distillé, le thermomètre s'élève rapidement au-dessus de 100 degrés et se fixe entre 111 et 113 degrés; ce qui passe à cette température est exempt d'iode. C'est le nitroéthane $C^2H^5.AzO^2$, l'isomère du nitrite d'éthyle, mais dont le point d'ébullition est situé à 96 degrés au-dessus de celui de cet éther.

Le nitroéthane est un liquide parfaitement incolore, fortement réfringent, doué d'une odeur éthérée agréable, particulière. Il ne se mêle pas à l'eau, mais tombe lentement au fond de ce liquide. Sa densité à 13 degrés, rapportée à celle de l'eau à la même température, est = 1,0582. Il bout de 113 à 114 degrés, sous la pression de $737^{mm},1$, la boule et la tige du thermomètre plongeant dans la vapeur. La vapeur ne détone pas, même lorsqu'on la chauffe au-dessus du point d'ébullition. Elle est inflammable et brûle avec une flamme livide. La densité de vapeur déterminée dans l'appareil de M. Hofmann a été trouvée de 36,9. Densité calculée = 37,5.

Soumis à l'action du fer et de l'acide acétique, le nitroéthane fixe de l'hydrogène et se convertit en éthylamine. Il se dissout dans la potasse caustique et n'est pas chassé par l'ébullition de cette solution. Les acides l'en séparent sans altération.

Chauffé pendant quelque temps à 100 degrés en vase clos, avec une solution concentrée de potasse, le nitroéthane est décomposé entièrement avec formation d'ammoniaque, d'acide nitreux et d'une petite quantité d'une huile possédant une odeur de menthe. On n'a pas réussi à constater la formation de l'alcool.

Il paraît doué de propriétés acides. Comme il en est ainsi pour l'acide fulminique et le nitroforme $CH(AzO^2)^3$, on a été conduit naturellement à tenter la préparation de sels de nitroéthane. On y est arrivé à l'aide des deux méthodes qui vont être décrites.

Lorsqu'on traite par le sodium le nitroéthane pur ou délayé dans la benzine, il est attaqué avec un vif dégagement de gaz et converti en une poudre d'un blanc éclatant qu'on purifie par des lavages à l'éther. Ce corps, qui brûle avec explosion lorsqu'on le chauffe, est la combinaison sodique du nitroéthane.

Dans une seconde communication (¹), les auteurs reviennent sur cette combinaison, qui se forme aussi lorsqu'on ajoute une solution alcoolique de soude au nitroéthane. On observe un dégagement de chaleur, et le tout se prend en une masse blanche saline qu'on lave sur le filtre avec de l'alcool absolu et qu'on sèche au bain-marie. Ce dernier procédé permet de préparer facilement la combinaison sodique dont il s'agit, et qui constitue le nitroéthane sodique $C^2H^4Na, AzO^2$.

C'est une poudre blanche, légère, en apparence amorphe, et qui s'enflamme subitement lorsqu'on la chauffe au-dessus de 100 degrés, à la manière du fulmi-coton. Elle se dissout facilement dans l'eau et tombe en déliquescence dans l'air humide. Les acides séparent du nitroéthane de la solution. Elle est très-peu soluble dans l'alcool.

La solution aqueuse du nitroéthane n'est précipitée ni par le chlorure de baryum ni par l'acétate de plomb. Le nitrate mercureux y forme un précipité gris, le nitrate d'argent un précipité blanc caséeux, qui noircit bientôt avec séparation d'argent. Le sulfate de cuivre donne une coloration vert foncé, le chlorure ferrique une coloration rouge de sang.

Lorsqu'on ajoute du sublimé corrosif à une solution concentrée de nitroéthane sodique, la liqueur se trouble et se prend au bout de quelques instants en une bouillie de cristaux, formés par des aiguilles fines, qu'on peut laver à

(¹) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. V, p. 514, nº 11; 1872.

l'eau froide. Ce corps renferme $HgCl.C^2H^4.AzO^2$. On peut l'envisager comme renfermant

$$Hg\left\langle\begin{matrix}Cl\\ C^2H^4.AzO^2\end{matrix}\right. \quad \text{ou} \quad Hg\left\langle\begin{matrix}C^2H^4.AzO^2\\ C^2H^4.AzO^2\end{matrix}\right. + HgCl^2.$$

Lorsqu'on ajoute à la solution aqueuse de nitroéthane sodique une solution d'iode dans l'iodure de potassium, celle-ci se décolore immédiatement, et il se précipite une huile dense iodée qui paraît être le monoiodonitroéthane $C^2H^4I.AzO^2$. Les auteurs espèrent obtenir l'alcool nitré $C^2H^4.AzO^2.OH$ en traitant ce corps iodé par l'oxyde d'argent humide. L'éther chloroxycarbonique réagit vivement sur le nitroéthane sodique, peut-être avec formation de nitropropionate d'éthyle. En traitant le nitroéthane sodique par les chlorures d'acides, les auteurs espèrent obtenir des acétones nitrées. L'action de l'iodure de méthyle et de l'iodure d'éthyle promet de donner les dérivés nitrés d'hydrogène carboné plus élevés dans la série.

Jusqu'ici les auteurs n'ont pas réussi à préparer l'azoéthane par la réduction du nitroéthane, au moyen de l'amalgame de sodium.

### Nitrométhane.

L'iodure de méthyle réagit plus énergiquement encore que l'iodure d'éthyle sur le nitrite d'argent. Le nitrométhane formé dans cette réaction est une huile douée d'une odeur particulière, bouillant à 99 degrés, plus dense que l'eau, et qui se comporte comme le nitroéthane. Comme ce dernier corps, il possède les propriétés d'un acide faible. Avec une solution alcoolique de soude, il donne une combinaison sodique $CH^2Na.AzO^2$, qui se précipite sous forme d'une bouillie cristalline. Ce composé sodique ne tombe pas en déliquescence à l'air. Chauffé, il se décompose avec moins de violence que la combinaison sodique

de la nitroéthane. Sa solution aqueuse donne, avec l'acétate de plomb, un précipité blanc; avec le chlorure mercurique, un précipité jaune; avec le nitrate mercureux, un précipité noir floconneux; avec le nitrate d'argent, un précipité jaune qui passe presque instantanément au noir; avec le chlorure ferrique, un précipité brun rouge; avec le sulfate cuivrique, un beau précipité vert-feuille.

L'action de l'iodure de méthyle sur le nitrite d'argent diffère en cela de celle de l'iodure d'éthyle, qu'elle est complète et qu'il ne reste pas un excès d'iodure. Du premier coup le produit distillé est presque exempt d'iode. D'un autre côté, on n'a pas observé la formation du nitrite de méthyle.

## SUR LE NITROCARBOL;

PAR M. H. KOLBE (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

---

M. Kolbe a obtenu de son côté et nomme *nitrocarbol* le composé décrit dans la Note précédente sous le nom de *nitrométhane* et qui représente du gaz des marais mononitré. S'étant proposé de préparer l'acide nitroacétique correspondant à l'acide monochloracétique, il a fait réagir d'une part l'éther monochloracétique, de l'autre le monochloracétate de potasse sur une solution aqueuse de nitrite de potasse.

L'éther monochloracétique est entièrement décomposé lorsqu'on le chauffe à 100 degrés avec une solution con-

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. V, p. 427, n° 9; 1872.

centrée de nitrite de potasse. Il se dégage, pendant des heures entières, un mélange de gaz formé principalement d'acide carbonique et de bioxyde d'azote, gaz auquel est mélangée une substance volatile odorante, inflammable. La liqueur laisse déposer par l'évaporation du chlorure de potassium et du nitre en abondance, et l'eau mère renferme, indépendamment d'une certaine quantité d'acide oxalique, un sel cristallisable en belles lames incolores et que M. Steiner a décrit comme éthyloxalate de potasse.

La décomposition de l'acide monochloracétique s'accomplit d'une manière différente lorsqu'on chauffe son sel de potasse, en solution aqueuse, avec du nitrite de potasse. La liqueur se colore d'abord en jaune, et finalement en brun, avec un dégagement abondant de gaz carbonique. L'auteur suppose que, dans la première phase de la réaction, il se forme du nitroacétate de potasse qui se décompose ensuite. Il a remarqué que le dégagement de gaz carbonique coïncide avec la formation d'une substance oléagineuse qui passe à la distillation. Ce corps est plus dense que l'eau et est doué d'une odeur éthérée assez peu agréable. Il se forme en quantité d'autant plus notable que les solutions de monochloracétate et de nitrite de potasse sont plus concentrées.

Le corps oléagineux dont il s'agit est le nitrocarbol, ou la nitrométhane de MM. Meyer et Stüber. Son point d'ébullition est situé à 101 degrés. Il est un peu soluble dans l'eau; il est inflammable et brûle avec une flamme jaunâtre.

L'ammoniaque dissout le nitrocarbol en formant un nouveau corps qui cristallise par une évaporation lente.

La formation du nitrocarbol s'explique aisément d'après l'auteur, si l'on admet que le nitrite et le monochloracétate de potasse forment dans la première phase de la réaction du chlorure de potassium et du nitroacétate de potasse, lequel se décompose dans la seconde en carbonate acide de

potasse (ou carbonate de potasse et acide carbonique) et en nitrocarbol.

$$\underbrace{CH^2Cl.CO^2K}_{\text{Chloracétate de potasse.}} + AzO^2K = KCl + \underbrace{CH^2(AzO^2).CO^2K}_{\text{Nitracétate de potasse.}}$$

$$\underbrace{CH^2(AzO^2).CO^2K}_{\text{Nitracétate de potasse.}} + H^2O = \underbrace{CH^3AzH^2}_{\text{Nitrocarbol.}} + \underbrace{CO^3KH}_{\text{Carbonate ac. de potass.}}$$

## TRANSFORMATION DE L'ANILINE EN TOLUIDINE;

PAR M. A.-W. HOFMANN [1].

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Dans un Mémoire étendu, dont nous allons rendre compte prochainement, M. Hofmann décrit les transformations qu'éprouvent, sous l'influence d'une température élevée, certains composés se rattachant aux bases quaternaires de la série aromatique, tels que l'iodure du triméthylphénylammonium, $C^6H^5(CH^3)^3Az.I$. Sous l'influence de la chaleur, cet iodure se convertit en iodhydrate de diméthyltoluidine; celui-ci donne à son tour de l'iodhydrate de méthylxylidine, lequel, enfin, se transforme en iodhydrate de cumidine, de telle sorte que le groupe méthyle primitivement substitué à l'hydrogène de l'ammoniaque accomplit dans la molécule même une sorte de migration, pour se substituer à l'hydrogène du groupe phényle. On sait, en effet, que la toluidine, la xylidine, la cumidine dérivent de la phénylamine par la substitution de 1, 2, 3 groupes méthyle à l'hydrogène du radical phényle. Ces importantes réactions ont suggéré à l'auteur l'idée de convertir l'aniline en toluidine, en préparant d'abord la méthylaniline et en soumet-

---

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. V, p. 720; août 1872.

tant ensuite cette dernière à l'action d'une température très-élevée: dans ces conditions, le groupe méthyle, substitué à l'hydrogène dans le reste ammoniacal de l'aniline, passe dans le groupe phényle lui-même, et la base secondaire méthylaniline se convertit en la base primaire toluidine :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \\ H \end{matrix}\right\} Az}_{\text{Méthylaniline.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^4.CH^3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az}_{\text{Toluidine.}}$$

Pour réaliser cette transformation, il est inutile de préparer la méthylaniline à l'état de pureté: il suffit de chauffer le chlorhydrate d'aniline avec l'esprit de bois, en maintenant la température pendant plusieurs heures de 230 à 250 degrés. On obtient dans ces conditions un produit offrant la consistance du miel, et qui est principalement formé par du chlorhydrate de méthylaniline. Lorsqu'on chauffe ce sel pendant un jour à 350 degrés, il change d'aspect et se convertit en une belle masse cristalline : c'est du chlorhydrate de toluidine. La potasse en sépare un corps oléagineux, lequel, distillé dans un courant de vapeur d'eau, se concrète bientôt dans le récipient en une masse blanche de toluidine. Chose curieuse, l'iodhydrate de méthylaniline fournit par le même traitement, non de la toluidine solide, mais une des toluidines liquides.

Les produits accessoires de la réaction qui vient d'être décrite sont peu abondants. L'auteur signale, parmi les bases à point d'ébullition très-elevé auxquelles elle donne naissance, une amine, qui forme de magnifiques cristaux et qui paraît présenter le composition $C^{11}H^{17}Az$. C'est probablement la pentaméthylphénylamine $C^6(CH^3)^5H^2Az$. Enfin il a pu isoler un hydrocarbure fusible à 136 degrés, bouillant entre 230 et 240 degrés, et dont la composition semble répondre à la formule $C^{12}H^{18} = C^6(CH^3)^6$. Cette formule, qui aura besoin d'être confirmée par de nouvelles analyses, est celle d'une benzine hexaméthylée.

---

# DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE LA QUANTITÉ DE MAGNÉTISME D'UN AIMANT OU D'UN ÉLECTRO-AIMANT RECTILIGNE;

Par M. A. CAZIN.

## PREMIÈRE PARTIE.

### NOUVELLE MÉTHODE POUR MESURER LE MAGNÉTISME EN UNITÉS MÉCANIQUES (1).

#### § I. — Principe de la méthode.

Les procédés de Gauss servent à déterminer par expérience le moment magnétique $ml$ d'un aimant, $m$ étant la quantité de magnétisme appliquée à chaque pôle, $l$ la distance des deux pôles; mais ils ne donnent pas les facteurs $m$ et $l$ du produit.

Pouillet a imaginé diverses méthodes pour mesurer $l$. La plus simple me paraît être celle qui est décrite dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* du 2 novembre 1868. Elle fait connaître $l$, indépendamment du magnétisme terrestre, et le rapport $\frac{ml}{H}$, H étant la force directrice horizontale exercée par la terre sur l'unité de magnétisme.

En faisant osciller l'aimant, on peut mesurer le produit $ml$H, et l'on a ce qu'il faut pour calculer $m$, sans qu'on ait besoin de connaître H. La méthode de Pouillet combinée avec celle des oscillations fournit donc les deux quantités $m$ et $l$ qui caractérisent l'état magnétique.

Si l'on veut étudier un électro-aimant, on ne peut recourir à la méthode des oscillations. Il faut connaître H

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 5 juin 1871.

pour utiliser la méthode de Pouillet. Or, dans un laboratoire ordinaire, la force directrice des aimants dépend, non-seulement du magnétisme terrestre, mais encore des masses de fer voisines. On est obligé de déterminer H assez souvent, ce qui rend pénible cette étude.

Voici un procédé qui est exempt de ces difficultés :

S'il s'agit d'un barreau aimanté ordinaire, on le suspend verticalement au bassin d'une balance et on le tare; puis l'on dispose au-dessous de l'aimant, à une distance assez grande, un conducteur voltaïque, formé d'un fil métallique isolé, enroulé plusieurs fois sur lui-même, de manière à constituer un anneau circulaire. Le plan de cet anneau est horizontal, et son centre est sur la verticale de l'aimant. On fait passer un courant de façon que l'aimant soit repoussé, et l'on mesure la force répulsive en unités de poids.

Soient

F le poids nécessaire pour l'équilibre;
$i$ l'intensité du courant;
$n$ le nombre de tours du conducteur qui forme l'anneau;
$d$ la distance du milieu du barreau au centre de l'anneau;
R le rayon moyen de l'anneau;
$m$ la quantité de magnétisme appliquée à chaque pôle;
$l = 2a$ la distance polaire de l'aimant;
$k$ un coefficient dépendant des unités adoptées.

On a, d'après la formule usitée d'une action électromagnétique élémentaire,

$$(1)\quad F = \frac{2nk\varpi im}{R}\left\{\left[1+\left(\frac{d-a}{R}\right)^2\right]^{-\frac{3}{2}} - \left[1+\left(\frac{d+a}{R}\right)^2\right]^{-\frac{3}{2}}\right\},$$

et en remplaçant la parenthèse par P, fonction de $a$ et $d$,

$$(2)\qquad F = \frac{2nk\varpi imP}{R}.$$

En opérant de même avec une autre valeur de $d$, on a une seconde équation

(3) $$F' = \frac{2nk\varpi im P'}{R}.$$

Si les distances $d$ et $d'$ diffèrent assez peu l'une de l'autre pour que la valeur de $a$ soit sensiblement la même dans les deux cas, on détermine cette valeur en résolvant par tâtonnement l'équation

(4) $$\frac{F}{F'} = \frac{P}{P'}.$$

On tire enfin $m$ de l'une des équations (2) ou (3).

S'il s'agit d'un électro-aimant, je suspends le conducteur annulaire à *la balance électrodynamique* que j'ai décrite dans les *Annales de Chimie et de Physique*, t. I, 1864, et je place l'électro-aimant au-dessous de l'anneau. F désigne alors l'excès de la force répulsive exercée par l'électro-aimant sur celle qu'exerce la bobine seule. Le calcul qui donne $m$ est le même que dans le cas précédent.

Il est indispensable d'éviter que le conducteur annulaire modifie le magnétisme de l'aimant que l'on étudie, ou de tenir compte de cette modification. On diminue cette influence en plaçant l'aimant le plus loin possible de l'anneau, et l'on reconnaît qu'elle est négligeable par le procédé suivant.

Quand on renverse le sens du courant, on obtient une attraction au lieu d'une répulsion, et la force doit être la même dans les deux cas. Si l'influence n'est pas négligeable, la force répulsive est inférieure à la force attractive. En prenant la moyenne de ces deux observations, on tient compte de l'influence considérée.

Il est vrai que la mesure de l'attraction est moins facile que celle de la répulsion, à cause de l'instabilité de l'équilibre. Néanmoins on peut en faire usage, parce que la correction est faible.

Dans les expériences faites avec les électro-aimants, il y a un moyen simple de se mettre à l'abri de l'action de la terre et de celle de l'anneau sur le noyau, et aussi du magnétisme permanent de ce noyau. Je l'ai mis en pratique pour déterminer le magnétisme temporaire.

Un conducteur annulaire semblable à celui de la balance est disposé au-dessous de l'électro-aimant. On fait passer le courant dans ces deux anneaux en sens opposés, de façon qu'ils exercent sur le noyau placé entre eux des actions contraires. Supposons que la bobine soit remplacée dans le circuit par un fil de même résistance, et que le noyau ne soit pas aimanté, il y aurait compensation lorsque les deux anneaux seraient placés symétriquement à chaque extrémité de l'électro-aimant; mais, à cause du magnétisme terrestre et du magnétisme permanent, la question est moins simple.

Supposons que le pôle austral du noyau soit placé en bas, afin que les effets du magnétisme terrestre et du magnétisme permanent s'ajoutent, et que le sens du courant dans l'anneau de la balance soit tel qu'il soit attiré par le noyau. Cette attraction résulte du magnétisme permanent, du magnétisme terrestre et du magnétisme développé par l'influence de l'anneau. Il est aisé de compenser ces actions en plaçant l'anneau auxiliaire à une distance convenable de l'anneau mobile, de manière que la balance soit en équilibre. Si la distance des deux anneaux est assez grande, leur action mutuelle est négligeable, et le rôle de l'anneau compensateur consiste à détruire le magnétisme du noyau. Les choses se passeront comme si ce noyau était à l'état naturel.

Faisons maintenant passer le courant dans la bobine, dans un sens tel, que l'anneau mobile soit repoussé; la force répulsive résultera de l'action de la bobine et de celle du noyau, l'aimantation étant opposée à la précédente.

Enlevons le noyau et observons la répulsion exercée par la bobine seule; en retranchant cette force de la précédente, on aura la force répulsive F due au magnétisme développé *temporairement* par le courant de la bobine.

## § II. — Évaluation des forces électromagnétiques en unités de poids.

*Choix des unités.* — Les unités de Gauss, excellentes au point de vue théorique, ont dans la pratique l'inconvénient de donner des nombres énormes et d'être assez différentes des unités ordinaires pour qu'on se représente difficilement leur grandeur. Son unité de force particulièrement, celle qui produit une accélération d'*un millimètre* sur la masse d'*un milligramme*, diffère beaucoup des forces auxquelles nous sommes habitués. C'est sans doute pour ce motif que Pouillet a déjà employé le *gramme* comme unité de force dans les questions de magnétisme. En disant dans quelle localité on opère, et faisant connaître l'accélération de la pesanteur dans cette localité, on évite toute indétermination, et il est très-facile de passer d'une unité à une autre, si cela est nécessaire.

Je prends pour unité de *force*, le *décigramme, à Paris*;
» de *longueur*, le *décimètre*;
» de *magnétisme*, celui qui, appliqué en un point et agissant sur une égale quantité appliquée en un autre point à la distance d'*un décimètre*, produit une force d'*un décigramme*.

Je prends pour unité de *courant* celui qui dégage *un milligramme* d'hydrogène *dans une seconde*, en décomposant l'eau.

L'unité de magnétisme de Gauss correspond à la distance d'*un millimètre* et à la force qui produit une accélération d'*un millimètre* sur la masse d'*un milligramme*.

Comparons entre elles ces diverses unités.

Notre unité de force produit une accélération de $98^{d},088$ sur la masse d'*un décigramme*. Elle produirait une accélération de $9808^{d},8$ sur la masse d'un milligramme, parce que celle-ci est cent fois moindre que la précédente, par conséquent une accélération de 980 880 millimètres. Cette unité vaut donc 980 880 fois celle de Gauss.

Imaginons deux points possédant chacun notre unité de magnétisme, et séparés par une distance d'un décimètre :

Pour exprimer, en unités de Gauss, la quantité de magnétisme considérée, il suffit de prendre la formule fondamentale

$$f = \frac{mm'}{d^2},$$

et de poser

$$f = 980\,880 \text{ unités de force de Gauss,}$$
$$m = m' = x,$$
$$d = 100^{\text{mm}}.$$

On obtient ainsi

$$\frac{x^2}{100^2} = 980\,880,$$

d'où

$$x = 99039,4.$$

Notre unité de magnétisme vaut donc 99039,4 unités de Gauss.

Pour passer de notre unité à celle de Gauss, il faudra multiplier par ce nombre les valeurs que nous donnerons dans la suite aux quantités de magnétisme.

Comme exemple de conversion, nous allons exprimer avec les deux sortes d'unités la composante horizontale de la force terrestre, appliquée à l'unité de magnétisme.

Soient H la force exprimée avec nos unités, $H_1$ la force exprimée avec les unités de Gauss; ce sont deux forces de grandeurs différentes.

La force H agit sur une quantité de magnétisme qui est 99039,4 fois l'unité de Gauss. La force agissant sur l'unité de Gauss sera $\frac{H}{99039,4}$.

Elle est exprimée en décigrammes de Paris. Pour l'exprimer en unités de force de Gauss, il faut la multiplier par 980 880; on a donc

$$(5)\quad \begin{cases} H_1 = H\dfrac{980\,880}{99039,4} = H \times 9,90394, \\ H = H_1 \times 0,10097. \end{cases}$$

Tels sont les facteurs de conversion.

Maintenant que les unités sont choisies, on peut déterminer la valeur du coefficient $k$ de la formule (1) en mesurant la force électro-magnétique F directement, et calculant la quantité $\frac{F}{k}$ d'après les valeurs observées de $d$, $a$, $i$, R, $m$, $n$.

Il fallait donc connaître l'état magnétique ($m$, $a$) d'un barreau aimanté, et opérer sur ce barreau à l'aide de la balance.

*Mesure de la quantité de magnétisme et de la distance polaire par la méthode de Pouillet.* — J'ai commencé par mesurer $m$ et $a$ pour un barreau aimanté ordinaire, auquel on pouvait appliquer la méthode de Pouillet.

Voici les dimensions de ce barreau :

| | | |
|---|---|---|
| Poids......... | 161964 | milligrammes, |
| Longueur...... | 202 | millimètres, |
| Largeur....... | 12,25 | » |
| Épaisseur...... | 8,40 | » |

Sur une table horizontale sont tracées deux lignes perpendiculaires, NS, EO (*fig.* 1, *Pl. III*), dont l'une NS est parallèle à la direction de l'aiguille de déclinaison et représente le méridien magnétique *apparent*.

Un cercle gradué est fixé sur la table, avec son centre au point d'intersection des deux lignes. Ce cercle porte une alidade à verniers, sur laquelle est tracée une ligne droite passant par le centre et servant de *repère*. Au centre est un pivot vertical qui porte l'aiguille de déclinaison A′B′. Une cage de verre couvre l'appareil et porte une lunette microscope verticale, destinée à reconnaître quand les extrémités de l'aiguille se projettent sur la ligne de *repère*.

Sur la table sont tracées deux lignes droites $X_1CX_2$, $X_3CX_4$, faisant avec la ligne EO des angles égaux $\alpha = 5°$; et deux autres lignes $Y_1CY_2$, $Y_3CY_4$, faisant avec EO des angles $\alpha' = 10°$.

Pour que l'appareil soit orienté, il faut que, tout aimant étant éloigné, les verniers de l'alidade étant au zéro, les extrémités de l'aiguille aimantée se projettent sur la ligne de *repère*.

Cela fait, on fait tourner l'alidade de l'angle $+\alpha$ et on place le barreau aimanté AB sur la ligne $X_1C$ perpendiculaire à la nouvelle position de la ligne de *repère*; on règle sa distance au centre, de façon que l'aiguille se projette sur cette ligne, on mesure la distance de l'extrémité du barreau au bord du cercle gradué à l'aide d'une règle métallique, munie d'un vernier; en ajoutant à cette distance le rayon du cercle et la demi-longueur du barreau, on a la distance $d_1$ du centre du cercle au milieu du barreau.

On porte ensuite l'aimant de l'autre côté du centre, sur la ligne $X_2C$, on établit de nouveau la coïncidence de l'aiguille et du repère, et l'on mesure la distance $d_2$.

On fait faire à l'alidade l'angle $-\alpha$ avec EO, et l'on répète les manipulations précédentes le long de $X_3X_4$, ce qui donne les distances $d_3$ et $d_4$.

Enfin on répète quatre observations semblables avec les angles $\pm\alpha'$, et l'on obtient les distances $d'_1$, $d'_2$, $d'_3$, $d'_4$.

Voici les valeurs que j'ai observées le 6 mai 1871 :

| | |
|---|---|
| $d_1 = 736^{\text{mm}},3$ | $d'_1 = 586^{\text{mm}},0$ |
| $d_2 = 738,0$ | $d'_2 = 590,8$ |
| $d_3 = 733,3$ | $d'_3 = 583,4$ |
| $d_4 = 732,0$ | $d'_4 = 588,2$ |
| Moy. $d = 734,9$ | Moy. $d' = 587,1$ |

On remédie, par ces mesures multipliées, au défaut de centrage et d'orientation. Les valeurs de $d$, $d'$, $\alpha$, $\alpha'$ servent à calculer $a$ et le quotient $\frac{ma}{\text{H}}$ comme il suit :

Appelons $m$ la quantité de magnétisme appliquée à chaque pôle du barreau aimanté AB, $a$ sa demi-distance polaire; $m'$, $a'$ les quantités analogues de l'aiguille A'B'; H la composante horizontale de l'action de la terre et des masses de fer voisines sur l'unité de magnétisme.

Lorsque l'équilibre est établi avec l'angle $\alpha$, on a

$$(6)\quad m'\text{H}\sin\alpha = m'm\left\{\frac{d-a}{[a'^2+(d-a)^2]^{\frac{3}{2}}} - \frac{d+a}{[a'^2+(d+a)^2]^{\frac{3}{2}}}\right\}.$$

Si la distance est très-grande, et qu'on puisse négliger $a'^2$ devant $(d-a)^2$ et $(d+a)^2$, l'expression se simplifie et devient

$$(7)\quad \text{H}\sin\alpha = m\left[\frac{1}{(d-a)^2} - \frac{1}{(d+a)^2}\right].$$

On a semblablement avec l'angle $\alpha'$

$$(8)\quad \text{H}\sin\alpha' = m\left[\frac{1}{(d'-a)^2} - \frac{1}{(d'+a)^2}\right].$$

En divisant ces deux équations membre à membre, on a une équation qu'on peut mettre sous la forme

$$(9)\quad \frac{d'\sin\alpha}{d\sin\alpha'} = \left(\frac{d'^2-a^2}{d^2-a^2}\right)^2,$$

et résoudre par rapport à $a$.

Voici un moyen indiqué par M. Radau [1] pour rendre les valeurs de $a$ et de $\frac{ma}{\mathrm{H}}$ calculables par logarithmes.

Posons

$$\frac{d'}{d} = \sin\psi, \quad \frac{d'^2 - a^2}{d^2 - a^2} = \sin^2\chi,$$

nous aurons

$$\cos^2\psi = \frac{d^2 - d'^2}{d^2}, \quad \cos^2\chi = \frac{d^2 - d'^2}{d^2 - a^2},$$

$$\cot^2\psi \operatorname{tang}^2\chi = \frac{d'^2 - a^2}{d'^2}.$$

Posons cette dernière quantité égale à $\sin^2\varphi$, il viendra

(10) $$a = d' \cos\varphi.$$

On calculera les angles $\varphi$, $\chi$, $\psi$ à l'aide des formules

(11) $$\left\{\begin{aligned} &\sin\psi = \frac{d'}{d}, \\ &\sin^4\chi = \frac{d'\sin\alpha}{d\sin\alpha'}, \\ &\sin\varphi = \operatorname{tang}\chi\cot\psi. \end{aligned}\right.$$

On trouve ainsi pour résultat des expériences précédentes

$$l = 2a = 1^{\mathrm{d}},715.$$

L'équation (8) donne ensuite

(12) $$\frac{2ma}{\mathrm{H}} = \frac{(d'^2 - a^2)\sin\alpha'}{2d'};$$

ou bien, à cause de l'équation (10),

(13) $$\frac{2ma}{\mathrm{H}} = \frac{d'^3 \sin\alpha' \sin^4\varphi}{2}.$$

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 7 décembre 1868.

Les valeurs citées donnent

$$\frac{2\,ma}{\mathrm{H}} = 16,822.$$

Ainsi sont déterminés la distance polaire du barreau considéré et le rapport de son moment magnétique à la composante horizontale de l'action de la terre et des masses de fer environnantes sur l'unité de magnétisme.

Il faut maintenant déterminer le produit $2\,ma\mathrm{H}$ par la méthode des oscillations.

J'ai fait osciller l'aimant AB à la place même de la boussole A′B′ de l'expérience précédente. De cette manière, la même force directrice apparente que nous avons appelée H agissait sur l'aiguille A′B′ dans cette expérience, et sur l'aimant AB dans la nouvelle.

La durée d'une oscillation, étant $8^s,852$ pour une amplitude initiale de 8 degrés, est réduite à $8^s,8343$ pour une amplitude infiniment petite. Appelons $t$ cette durée, L la longueur du barreau oscillant, L′ sa largeur, P son poids, nous avons, d'après une formule connue,

$$(14) \qquad 2\,ma\,\mathrm{H} = \frac{\varpi^2 \mathrm{P}(\mathrm{L}^2 + \mathrm{L}'^2)}{12\,t^2\, 98,088};$$

Avec les unités que nous avons adoptées, on a

$$\mathrm{P} = 1619^{\mathrm{dg}},64,$$
$$\mathrm{L} = 2^{\mathrm{d}},02,$$
$$\mathrm{L}' = 0^{\mathrm{d}},1225,$$

et l'on trouve

$$2\,ma\mathrm{H} = 0,712645.$$

Les formules (13) et (14) donnent ensuite

$$2\,ma = 3,4625$$

et, avec la valeur de $2a$ trouvée ci-dessus,

$$m = 2,019.$$

On aurait avec les unités de Gauss

$$m_1 = 199\,930,$$
$$m_1 l_1 = 342\,88000.$$

Quant à la valeur de H, elle est, avec nos unités,

$$H = 0^{dg},205\,82.$$

Telle était dans mes expériences la force directrice horizontale appliquée à un pôle ayant l'unité de magnétisme. Cette force résultait de l'action de la terre et de celle des masses de fer voisines.

Je me suis convaincu de l'importance de cette dernière action en déterminant H par la méthode de Gauss, dans une grande cave, où j'étais le plus loin possible des masses ferrugineuses du bâtiment.

Voici les résultats de ces observations : je donne ici les quantités H évaluées avec nos unités, et les quantités $H_1$ évaluées avec les unités de Gauss, d'après les formules (5) :

| | H | $H_1$ |
|---|---|---|
| 28 avril (1871)....... | 0,18602 | 1,8423 |
| 29 » ....... | 0,18982 | 1,8799 |
| 30 » ....... | 0,18812 | 1,8631 |

Ainsi la force H était notablement plus forte dans mon laboratoire.

*Détermination du coefficient k.* — Le barreau aimanté, dont l'état magnétique vient d'être déterminé, a été suspendu verticalement à l'un des bassins d'une balance ordinaire et taré. Puis on a placé au-dessous de lui un conducteur annulaire, et l'on a mesuré les forces répulsives exercées par le courant, conformément à la méthode décrite au § I.

Voici les résultats de plusieurs expériences.

**Tableau I.**

| $d$ (décim.) | $i$ | F (décigr.) OBSERVÉ. | CALCULÉ. | ÉCART. | OBSERVATIONS. |
|---|---|---|---|---|---|
| 3,545 | 0,03193 | 0,81 | 0,80 | $+\frac{1}{80}$ | $R = 1^{dm},265$ $n = 46$ |
| Id. | 0,03007 | 0,75 | 0,75 | 0 | |
| 3,004 | 0,03227 | 1,45 | 1,45 | 0 | |
| 2,860 | 0,03550 | 1,92 | 1,89 | $+\frac{1}{63}$ | |
| 1,970 | Id. | 5,78 | 5,65 | $+\frac{1}{43}$ | |
| 1,130 | 0,03699 | 12,73 | 12,61 | $+\frac{1}{100}$ | |
| 1,375 | 0,03927 | 1,93 | 1,99 | $-\frac{1}{33}$ | $R = 1^{dm},47$ $n = 9$ |

Les unités sont dans tous les tableaux celles que nous avons adoptées au § II, à savoir le décimètre pour les longueurs, et le décigramme pour les forces. On a, pour l'aimant employé, $m = 2,019$ et $a = 0^d,8575$.

Les forces ont été calculées par la formule (1), avec $k = 0,97$.

Les expériences sont assez variées pour que l'accord du calcul et de l'observation soit suffisamment démontré. Avec le conducteur de 46 tours, les forces observées sont un peu plus grandes que les forces calculées. Cela peut tenir à une inexactitude sur la valeur de R, rayon moyen de l'anneau, parce que le fil n'était pas enroulé très-régulièrement.

Nous allons d'ailleurs trouver une autre confirmation du nombre $k = 0,97$.

*Evaluation des forces électromagnétiques en unités de poids.* — La formule (1) est une conséquence de la formule connue, qui exprime l'action d'un pôle magnétique sur un élément de courant, à savoir :

$$f = k\frac{mi\,ds\sin\omega}{\rho^2}, \qquad (5)$$

*ds* étant la longueur de l'élément, $\rho$ la distance du pôle à l'élément, $\omega$ l'angle de l'élément avec la distance $\rho$.

Quand on prend les unités que nous avons choisies et qu'on donne à $k$ la valeur 0,97, on a le moyen d'exprimer en décigrammes l'action d'un aimant sur un courant.

L'action d'un courant rectiligne indéfini sur un pôle magnétique se représente, comme on sait, par une force perpendiculaire au plan qui passe par le pôle et par le courant, et ayant pour valeur

$$F = k\frac{2mi}{d}, \tag{16}$$

*d* étant la distance du pôle au courant.

Si l'on suppose $m = 1$, $i = 1$, $d = 2$, on a

$$F_0 = k = 0,97.$$

La constante $k$ est donc la force évaluée en décigrammes, lorsque la quantité de magnétisme appliquée au pôle est notre unité, que le pôle est à 2 décimètres du conducteur indéfini et que le courant est capable de décomposer 9 milligrammes d'eau en une seconde.

Je puis déduire aussi cette valeur des expériences de Weber [1].

Ce physicien appelle *unité électromagnétique de courant celui qui, parcourant un cercle d'un millimètre carré, produit à distance le même effet qu'un petit aimant dirigé suivant son axe, et dont le moment magnétique serait l'unité.*

Cela revient à poser $k = 1$ dans la formule élémentaire (15). En effet, considérons un courant circulaire et un aimant *ab*, parallèle au plan du courant, ayant son milieu sur la perpendiculaire menée à ce plan par le centre

---

[1] *Voyez*, pour la description de ces expériences, le Traité de WIEDEMANN, *Die Lehre vom Galvanismus und Electromagnetismus*, t. II, Schluss capitel, § 789.

du cercle, à la distance $d$. Soient $s$ la surface du cercle, $ml$ le moment magnétique de l'aimant $ab$. Lorsque la distance $d$ est très-grande, par rapport au rayon du cercle, l'action mutuelle du courant et de l'aimant se réduit à un couple, dont le moment est

$$k\frac{2siml}{d^3}.$$

Imaginons à la place du courant circulaire un barreau aimanté $a'b'$, perpendiculaire à son plan et ayant son milieu au centre du cercle. Avec les unités de Gauss, l'action mutuelle des deux aimants $ab$, $a'b'$ est un couple ayant pour moment

$$\frac{2mlm'l'}{d^3}.$$

Si l'on veut que ces deux actions soient égales, il faut

$$ksi = m'l'.$$

Supposons

$$m'l' = 1, \quad s = 1, \quad k = 1,$$

nous aurons

$$i = 1;$$

c'est l'unité électromagnétique de Weber.

Avec cette unité, l'action d'un pôle sur un courant rectiligne indéfini a pour grandeur

$$F_1 = \frac{2mi}{d}.$$

Supposons

$$m = 1, \quad i = 1, \quad d = 2 \text{ (unités de Gauss et de Weber)},$$

on aura

$$F_1 = 1 \text{ unité de force de Gauss};$$

à la distance $d = 200$ millimètres, ce sera

$$F_1 = \frac{1}{100}.$$

Si $m = 99039,4$ unités de Gauss, quantité qui est notre unité,

$$F_1 = \frac{99039,4}{100};$$

si $i = 959,94$ unités électromagnétiques, c'est le courant qui peut décomposer 9 milligrammes d'eau en une seconde, d'après les expériences de Weber ([1]), et l'on a

$$F_1 = \frac{99039,4 \times 959,94}{100}.$$

Pour passer de l'unité de force de Gauss au décigramme de Paris, il faut diviser cette expression par 980880, et alors

$$F_0 = k = \frac{F_1}{980880} = 0^{dgr},96925;$$

quantité très-peu différente de celle que nous adoptons.

---

## DEUXIÈME PARTIE.

### APPLICATION DE LA MÉTHODE AUX ÉLECTRO-AIMANTS CYLINDRIQUES ([2]).

---

### § I. — Description des appareils.

*Balance électrodynamique.* — Pour la description complète de cet appareil, je renvoie le lecteur au Mémoire que j'ai publié dans les *Annales*, t. I, 1864, *sur l'évaluation des forces électrodynamiques en unités de poids*. Je me contente de rappeler qu'il se compose essentiellement de deux fléaux de balance liés entre eux invariable-

---

([1]) L'*unité électrochimique* de Weber vaut 106,66 *unités électromagnétiques*, ce qui veut dire que, pour décomposer 1 milligramme d'eau en 1 seconde, il faut 106,66 de ces unités; donc, pour 9 milligrammes, il faut $9 \times 106,66 = 959,94$.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 11 mars et 29 juillet 1872.

ment, et isolés l'un de l'autre. Les deux couteaux reposent respectivement sur deux plans d'acier auxquels aboutissent les rhéophores. Le conducteur annulaire sur lequel doit agir l'électro-aimant est suspendu à une des extrémités de ce double fléau, de façon que le courant entre par l'un des fléaux, passe dans le conducteur annulaire, et sort par le second fléau.

La sensibilité de l'appareil que j'employais était d'un demi-centigramme.

Le conducteur annulaire est formé de 50 tours de fil de cuivre isolé, noyé dans la résine. La section du tore ainsi constitué est un carré de 12 millimètres de côté. Le rayon moyen de l'anneau est $106^{mm},3$.

C'était toujours le même courant qui passait dans la balance et dans l'électro-aimant.

*Bobines.* — J'ai fait usage de deux bobines de bois égales, ayant chacune un diamètre intérieur de 83 millimètres et une hauteur de 160 millimètres. L'épaisseur du bois, au fond de la gorge, est de 20 millimètres. Il y a 10 couches de fil de 48 spires chacune sur chaque bobine, et par conséquent 480 spires. Lorsque les deux bobines sont superposées, on a une spirale magnétisante de 960 tours. Le diamètre extérieur du fil, qui est recouvert de coton, est $2^{mm},8$.

*Rhéostat.* — Un rhéostat de Wheatstone est intercalé dans le circuit, afin qu'on puisse régler le courant; il était placé près de l'appareil suivant, dont on observait la marche pour maintenir la constance du courant.

*Rhéomètre balance.* — La disposition que j'ai employée est nouvelle et me paraît recommandable par sa simplicité, et par des qualités qui manquent aux appareils connus.

Les forces que j'avais à mesurer avec ma *balance électrodynamique* étaient presque proportionnelles aux carrés des intensités du courant; il fallait donc avoir un rhéomètre de même sensibilité pour pouvoir maintenir la con-

stance du courant pendant chaque expérience et répéter diverses observations avec la même intensité.

En outre il fallait que le rhéomètre donnât des indications rapides, pour qu'on pût maintenir la constance sans troubler notablement l'équilibre de la balance électrodynamique. Cette condition est indispensable pour l'exactitude des pesées. Elle revient à exiger de l'index rhéométrique une fixité suffisante.

Les appareils usités ne satisfont pas à ces deux conditions. Le galvanomètre à deux hélices électrodynamiques de Weber satisfait à la première; mais les oscillations sont trop lentes pour la seconde.

La balance électrodynamique dont je fais usage répond bien à la question; mais je n'avais pas un second appareil à mettre dans le circuit, et d'ailleurs j'avais une solution simple et économique.

Je suspends au fléau d'une balance ordinaire, sensible au milligramme, un cylindre de fer doux, ayant une longueur de 12 centimètres environ et un diamètre de 8 millimètres, et je le tare. Ce cylindre pénètre librement dans l'axe d'une bobine creuse, ayant un diamètre intérieur de 2 centimètres, et une longueur à peu près égale à celle du fer. Au-dessous de cette bobine est un petit électro-aimant rectiligne, dont le noyau a le diamètre de la bobine précédente. Cette bobine et l'électro-aimant sont fixés invariablement. Le courant les traverse en sens opposés.

On trouve aisément une position telle que le fer doux présente un équilibre très-stable, le fléau de la balance étant incliné lorque le courant passe. C'est dans cette position qu'il faut fixer la bobine.

Supposons que le fléau soit alors incliné du côté de la bobine. En mettant des poids dans le bassin de la balance qui est de l'autre côté, on ramène le fléau à l'horizontalité sans que l'équilibre cesse d'être stable. Le plus petit changement dans l'intensité du courant est manifeste, et

à cause de la très-grande stabilité de l'équilibre, les oscillations du fléau sont rapides et peu étendues. La deuxième condition demandée est satisfaite d'une manière remarquable.

Quant à la première, elle est aussi satisfaite; car les poids nécessaires pour rétablir l'horizontalité du fléau sont à peu près proportionnels aux carrés des intensités du courant; ce que montrent les nombres suivants :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Intensité.......... | 0,007530 | 0,011664 | 0,022063 | 0,026355 | 0,033508 |
| Rapports...,..... | 1 | 1,549 | 2,930 | 3,500 | 4,450 |
| Poids............. | 778mgr | 1847 | 6485 | 9375 | 15192 |
| Rapports des rac. c. | 1 | 1,541 | 2,887 | 3,471 | 4,419 |

Les intensités ont été mesurées à l'aide d'un voltamètre intercalé dans le circuit, et sont rapportées à l'unité adoptée. Pour donner au courant une de ces intensités, il suffisait de mettre dans le bassin de la balance le poids correspondant et d'agir sur le rhéostat jusqu'à ce que le fléau fût horizontal. C'est ce que je faisais dans la plupart des expériences que je vais décrire.

Pour donner une idée de la sensibilité de mon *rhéomètre-balance* je dirai qu'un changement de 1 centimètre dans la longueur de fil du rhéostat ($\frac{1}{3}$ de millimètre de diamètre) produisait un changement d'intensité appréciable à l'appareil. C'est grâce à cet instrument que j'ai pu faire toutes mes expériences, avec une pile de Bunsen, dont le nombre d'éléments a été porté jusqu'à 50.

*Disposition de l'électro-aimant.* — La bobine est fixée verticalement sur une tablette horizontale qui peut glisser sur des coulisses. Quand on pousse la tablette dans un sens, elle vient buter contre un obstacle, et l'axe de la bobine passe alors par le centre de l'anneau de la balance, qui est au-dessus. Quand on tire la tablette dans l'autre sens, on l'écarte de la balance, et l'on peut, soit introduire le noyau dans la bobine, soit l'en retirer. Le support de la balance est indépendant de celui de l'électro-aimant, il est

fixé à la muraille. Cela est indispensable à cause des trépidations qu'occasionne le déplacement de la tablette, le poids de l'électro-aimant étant assez considérable.

Lorsque le noyau est en place, son milieu coïncide avec celui de la bobine. On mesure sa distance au centre de l'anneau au moyen du cathétomètre.

A cet effet, on place au-dessous de l'anneau un plan dont on règle l'horizontalité avec un niveau à bulle d'air. Puis, l'anneau étant approché du plan, on règle les cordons qui les suspendent à la balance, de façon que son bord inférieur paraisse partout également distant du plan fixe.

On vise avec le cathétomètre un repère marqué sur la surface extérieure de l'anneau, au milieu de sa hauteur, puis le bord supérieur du noyau de fer. On ajoute à la distance de ces deux points la demi-longueur du noyau, laquelle a été mesurée à part.

La principale difficulté consiste dans la fixité du support. Celui que j'avais fléchissait un peu quand l'électro-aimant contenait de lourds noyaux. Je ne pouvais guère compter que sur le demi-millimètre. Avec une construction soignée, on obtiendrait autant de précision que l'on voudrait.

*Compensateur.* — Le conducteur annulaire destiné à neutraliser le magnétisme permanent du noyau, l'influence de la terre, celle de l'anneau de la balance, est formé d'un fil de cuivre isolé, faisant 46 tours dans la gorge d'un anneau de bois de 12 centimètres de rayon. Cet anneau est fixé horizontalement à un curseur mobile le long d'une tige verticale adaptée à la tablette de l'électro-aimant. On arrête ce curseur dans la position convenable à l'aide d'une vis de pression.

## § II. — Observations préliminaires sur la position des pôles.

Les pôles d'un aimant sont les points d'application des forces qui représentent géométriquement l'action de l'aimant sur un corps extérieur. Leur position dépend de la loi adoptée pour la force élémentaire. Celle-ci étant nécessairement hypothétique, bien qu'assujettie à la condition formelle d'expliquer tous les faits connus, les pôles n'ont pas une existence réelle : ils sont au magnétisme ce que le centre de gravité est à la pesanteur, avec une complication relativement au nombre et à la position, qui restreint leur emploi. Aussi n'en fait-on usage, jusqu'à présent, que dans le cas où le corps extérieur est très-loin de l'aimant. En effet, lorsqu'on considère un aimant ordinaire, où la distribution du magnétisme est la plus simple, on trouve deux points où l'on peut appliquer deux forces égales parallèles, et de sens contraires, pour expliquer l'action de l'aimant sur les corps éloignés, tels qu'un autre aimant, ou un courant. Ces points sont les pôles *absolus* de l'aimant.

Que deviennent les pôles lorsque le corps extérieur est voisin de l'aimant? La théorie classique ne paraît pas propre à résoudre le cas général : il faudrait calculer le changement de distribution du magnétisme, et composer les forces élémentaires appliquées aux divers points de l'aimant; ce qui doit donner deux forces inégales non dirigées dans un même plan. Les points d'application de ces deux résultantes seront les pôles *relatifs* de l'aimant et du corps extérieur.

La loi élémentaire consiste à représenter l'action mutuelle d'un élément de l'aimant et d'un élément du corps extérieur par une expression de la forme

$$\mu\, dm\, \varphi,$$

$\varphi$ étant une fonction des quantités qui définissent la situa-

tion relative des deux éléments, $dm$ une quantité qui dépend de la puissance de l'aimant et de sa distribution magnétique, $\mu$ une quantité qui dépend du corps extérieur.

Si nous considérons, pour simplifier, un courant constant comme corps extérieur, $\mu$ sera proportionnel à l'intensité du courant et pourra, en général, être traité comme un coefficient invariable. (Il faut excepter les cas où il y a induction.)

On imagine dans chaque élément de l'aimant deux points infiniment voisins l'un de l'autre, auxquels sont appliquées les forces $+dm\mu\varphi$ et $-dm\mu(\varphi+d\varphi)$ qui correspondent à chaque élément de courant.

La quantité $dm$ s'appelle la *quantité de magnétisme, australe ou boréale, positive ou négative, qui appartient à chaque point d'application de force, ou pôle de l'élément.* Elle varie d'un élément à un autre suivant le mode de distribution.

En composant les forces élémentaires relatives à un même élément magnétique et à un courant extérieur *fermé*, on trouve deux forces appliquées aux pôles de l'élément ayant des expressions de la forme

$$+dm\mu\Phi, \quad -dm\mu(\Phi+d\Phi).$$

Pour avoir l'action de l'aimant entier, il reste à composer ces forces, et l'on trouve deux forces finales

$$+m\mu\Psi, \quad -m\mu\Psi',$$

dans lesquelles $m$ est la quantité de magnétisme concentrée en chaque point d'application.

Dans le cas particulier dont nous faisons usage ici, les deux forces sont perpendiculaires au plan de l'anneau suspendu à la balance; elles donnent une résultante unique égale à leur différence, de sorte que la force, mesurée à la balance, est de la forme

$$F = m\mu P, \tag{17}$$

P étant une fonction des distances $\delta$, $\delta'$ du centre de l'anneau à chacun des pôles *relatifs* de l'aimant.

En posant
$$\mu = \frac{2nk\varpi i}{R},$$
on a

(18) $$P = \left[1 + \left(\frac{\delta}{R}\right)^2\right]^{-\frac{3}{2}} - \left[1 + \left(\frac{\delta'}{R}\right)^2\right]^{-\frac{3}{2}}.$$

L'expérience ne donne directement que F. Il faut, pour en déduire $m$, recourir à quelque autre donnée et évaluer P.

Lorsqu'on considère l'action d'un aimant à distribution magnétique régulière sur un corps très-éloigné, les pôles sont placés symétriquement de chaque côté du centre de figure de l'aimant, et sont invariables pour un léger déplacement.

Si nous plaçons notre électro-aimant assez loin de l'anneau, et si le noyau est exactement au milieu de la bobine, nous aurons une distribution régulière, et nous pourrons poser

(19) $$\delta = d - a \quad \delta' = d + a.$$

Les formules (1), (2), (3), (4) seront applicables, et nous connaîtrons $a$, P, et enfin $m$.

Quand $m$ est connu, on peut acquérir certaines notions sur les pôles relatifs aux petites distances. Par exemple, après avoir mesuré la force F à l'une de ces distances, $m$ et $\mu$ étant connus, on calculera P par la formule (17). Nous utiliserons cette remarque dans la suite; mais cela ne suffit pas pour déterminer $\delta$ et $\delta'$, c'est-à-dire la position des nouveaux pôles.

Si l'on suppose que les deux pôles soient toujours à des distances du milieu du noyau égales de part et d'autre, on pourra calculer leur distance $2a$ à l'aide des équations (18)

et (19). Ce sera une manière géométrique d'indiquer les résultats des observations. Nous en ferons usage.

Il est désirable que la théorie mathématique du magnétisme soit perfectionnée et qu'elle fournisse aux expérimentateurs des formules relatives aux actions à petites distances; car ce sont ces actions que l'on peut produire et mesurer le plus facilement.

L'étude de la position des pôles est d'ailleurs étrangère au sujet du présent travail, qui est la détermination de $m$. Il me suffisait d'avoir un moyen sûr de connaître P à toute distance. Je pense y être parvenu.

Les expériences que je vais décrire conduisent à diverses propositions fondées sur le mode de calcul que je viens d'exposer.

1° *Quand on rapproche l'aimant de l'anneau de la balance, la distance polaire augmente.* — Les deux bobines sont superposées. Le noyau est un tube de fer doux, ayant 8 centimètres de diamètre extérieur, 42 centimètres de hauteur et $4^{mm},7$ d'épaisseur. Ses extrémités dépassent la spirale magnétisante de 6 centimètres environ.

**Tableau II.**

Intensité : $i = 0,022063$.

| $d$ (décim.) | P | $a$ (décim.) | F (décigr.) OBSERVÉ. | F (décigr.) CALCULÉ ($a = 1,7$). | DIFFÉRENCE. |
|---|---|---|---|---|---|
| 4,720 | 0,032242 | 1,70 | 11,65 | 11,65 | 0 |
| 4,037 | 0,064930 | Id. | 23,45 | 23,45 | 0 |
| 3,030 | 0,243524 | 1,73 | 88,00 | 84,12 | — 3,88 |
| 2,500 | 0,537796 | 1,77 | 194,40 | 178,97 | — 15,43 |

Chaque valeur de F, inscrite dans le Tableau (4^e^ col.), est la moyenne de plusieurs observations, dont les diffé-

rences ne dépassent pas 1 centigramme, et qui ont été faites à des époques différentes.

Les deux premières valeurs $F_0 = 11,65$ et $F_1 = 23,45$ servent à calculer $a$ à l'aide de l'équation

$$\frac{F_1}{F_0} = \frac{P_1}{P_0},$$

où $P_1$ et $P_0$ représentent la parenthèse de la formule (1), dans laquelle on a mis respectivement $d_1$ et $d_0$.

Voici un exemple de ce genre de calcul par tâtonnement :

*Essai de* $a = 1,70$

$$d_0 = 4,72 \quad R = 1,063 \quad d_1 = 4,037$$

$$\left[1 + \left(\frac{d_0 - a}{R}\right)^2\right]^{-\frac{3}{2}} = 0,036601 \qquad \left[1 + \left(\frac{d_1 - a}{R}\right)^2\right]^{-\frac{3}{2}} = 0,070977$$

$$\left[1 + \left(\frac{d_0 + a}{R}\right)^2\right]^{-\frac{3}{2}} = 0,004359 \qquad \left[1 + \left(\frac{d_1 + a}{R}\right)^2\right]^{-\frac{3}{2}} = 0,006047$$

$$P_0 = 0,032242 \qquad P_1 = 0,064930$$

$$\frac{P_1}{P_0} = 2,0138.$$

Avec $a = 1,69$ on trouve semblablement

$$\frac{P_1}{P_0} = 2,011;$$

or les forces observées donnent

$$\frac{F_1}{F_0} = 2,013.$$

La valeur de $a$ est donc comprise entre 1,69 et 1,70, et plus près de cette dernière.

Pour calculer la valeur de P à la distance $d = 3,03$, il suffit de multiplier $P_0$ par le rapport

$$\frac{F}{F_0} = \frac{88,00}{11,65} = 7,553;$$

ce qui donne

$$P = 0,243524 \quad \text{et} \quad a = 1,73.$$

Si l'on calcule P avec $a = 1,70$, on obtient 0,23281, et la force devrait être $84^{\text{dgr}},121$ au lieu de la valeur observée 88. La différence ne peut être attribuée aux erreurs d'observation.

On tire la même conclusion de la dernière expérience, à la distance $d = 2^{\text{dm}},5$.

La valeur de P est

$$P = P_0 \frac{194,40}{11,65} = 0,537796,$$

d'où

$$a = 1,77;$$

tandis qu'avec

$$a = 170$$

on aurait

$$P = 0,49532$$

et

$$F = 178^{\text{dgr}},97,$$

au lieu de la valeur

$$194,4$$

qu'on a observée.

On a placé dans la 5e colonne du Tableau II les valeurs des forces calculées avec $a = 1,7$, et dans la 6e colonne les différences entre les forces ainsi calculées et les forces observées. On voit que ces différences croissent, quand la distance $d$ de l'électro-aimant à l'anneau diminue.

Le fait dont je viens de donner un exemple s'est toujours produit dans le cours des expériences. Les forces observées aux petites distances sont plus grandes que celles qu'on calcule par la formule (1), en y mettant la demi-distance polaire $a$ qu'on déduit des observations faites aux grandes distances.

Le déplacement des pôles par la variation de distance de l'aimant à l'anneau est donc bien démontré.

On peut mettre en doute les positions assignées aux pôles par mon calcul (3e col.), puisqu'il repose sur l'hypothèse de l'égalité des distances de chaque pôle au milieu de l'aimant; mais, quel que soit le sens du déplacement de ces pôles, il est tel que la distance polaire $l$ augmente. Pour le prouver, il suffit de remplacer $\delta'$ par $\delta + l$ dans l'équation (18). Quand on diminue $\delta$, on augmente P; mais, si $l$ n'a pas été augmenté en même temps, la valeur de P est plus petite que celle qu'on déduit de l'observation (2e col.).

On ne peut objecter un changement dans la quantité de magnétisme, car on opère par répulsion, et si mon procédé de compensation était insuffisant, l'influence de l'anneau de la balance devrait diminuer le magnétisme, et, par suite, la force, ce qui n'a pas lieu. J'ai même observé les premiers faits de ce genre sans employer de compensateur, et alors cette influence de l'anneau existait réellement.

2° *La position des pôles est indépendante de l'intensité du courant.* — Ce résultat, facile à prévoir, se déduit de toutes mes observations. J'ai pensé qu'il était inutile de rassembler ici des nombres à l'appui.

## § III. — Influence de la longueur du noyau.

*La quantité de magnétisme d'un électro-aimant cylindrique est indépendante de la longueur du noyau, lorsque celui-ci dépasse suffisamment la bobine.*

*Première série d'expériences.* — On place sous l'anneau de la balance une seule des deux bobines et un noyau cylindrique de fer ayant 8 centimètres de diamètre et 16 centimètres de longueur. Il y a ainsi 2 centimètres de distance entre la surface de ce noyau et la couche intérieure de la spirale magnétisante, à cause de l'épaisseur du bois, et les extrémités du noyau dépassent celles de la spirale de 12 millimètres.

Voici une série d'observations, faites à diverses distances, pour déterminer la demi-distance polaire $a$.

**Tableau III.**

$$i = 0,02556.$$

| $d$ (décim.) | F (décigr.) OBSERVÉ. | F (décigr.) CALCULÉ. | DIFFÉRENCE. |
|---|---|---|---|
| 1,61 | 46,30 | 40,37 | — 5,93 |
| 1,97 | 26,20 | 23,50 | — 2,70 |
| 2,58 | 10,10 | 10,10 | 0 |
| 3,12 | 5,25 | 5,30 | + 0,05 |
| 3,63 | 2,90 | 3,00 | + 0,10 |
| 3,84 | 2,45 | 2,49 | + 0,04 |
| 4,20 | 1,65 | 1,78 | + 0,13 |
| 4,36 | 1,50 | 1,55 | + 0,05 |

En posant $a = 0^{dm},359$ et $d = 2,58$, on déduit des formules (18) et (19) la valeur

$$P_0 = 0,041113,$$

qui correspond à la force observée $F_0 = 10^{dgr},10$.

En conservant la même valeur de $a$, et donnant à $d$ les diverses valeurs de la 1re colonne du Tableau précédent, on calcule les valeurs correspondantes de P à l'aide des mêmes formules.

Les valeurs de F, inscrites dans la 3e colonne, se tirent ensuite de l'équation

$$F = P\frac{F_0}{P_0} = 245,7 \times P.$$

La 4e colonne montre ce résultat, déjà signalé, que les forces croissent plus vite quand la distance diminue que cela n'aurait lieu si $a$ était constant.

On obtient une valeur proportionnelle à la quantité de

magnétisme, en vertu de la formule (2), dans le rapport

$$\frac{F}{P} = 246.$$

Dans une autre expérience, on a employé comme noyau deux cylindres égaux au précédent, surmontés chacun d'un appendice de 2 centimètres de diamètre sur 8 centimètres de longueur. Les deux masses de fer étaient juxtaposées par leurs bases libres, les appendices et la moitié de chaque cylindre se trouvaient hors de la bobine (*fig.* 2).

Voici les forces observées à diverses distances :

**Tableau IV.**

$i = 0,0148.$

| $d$ (décim.) | F (décigr.) | | DIFFÉRENCE. |
|---|---|---|---|
| | OBSERVÉ. | CALCULÉ. | |
| 2,72 | 25,45 | 24,50 | — 0,95 |
| 2,86 | 21,15 | 20,09 | — 1,06 |
| 3,22 | 12,35 | 12,35 | 0 |
| 3,75 | 6,30 | 6,30 | 0 |

En posant $a = 1^{dm},439$ et $d = 3,22$, on obtient, comme ci-dessus,

$$P_0 = 0,12362,$$

qui correspond à $F_0 = 12^{dgr},35$.

Les nombres de la 3ᵉ colonne sont ensuite calculés à l'aide de

$$F = P\frac{F_0}{P_0}.$$

Il y a confirmation des résultats précédemment obtenus, quant aux petites distances.

Cette série m'a fourni la valeur de $a$ qui convient au noyau considéré.

Afin de comparer les quantités de magnétisme dévelop-

pées dans ce noyau et dans le précédent, les autres circonstances ne changeant pas, j'ai mesuré les forces avec l'intensité $i = 0,02556$, déjà employée.

Pour $d = 4^{dm},05$, on avait $F = 11^{dgr},45$,
Avec $a = 1,439$ » $P = 0,046739$

$$\frac{F}{P} = 245.$$

Une autre expérience a donné

Pour $d = \overset{dm}{3,69}$, $F = \overset{dgr}{17,5}$,
Avec $a = 1,439$, $P = 0,06951$,

$$\frac{F}{P} = 251.$$

Ainsi ce rapport est sensiblement le même que celui qu'on a trouvé avec un noyau de masse deux fois moindre. La proposition est donc vérifiée.

*Autre série d'expériences.* — La spirale magnétisante est constituée par les deux bobines superposées. Le noyau est composé de cinq tubes de fer, ayant chacun 5 millimètres environ d'épaisseur, s'emboîtant exactement comme des tuyaux de lunettes. Le tube extérieur a 8 centimètres de diamètre. La longueur de chaque tube est de 42 centimètres. Ils dépassent la spirale de 6 centimètres à chaque extrémité.

On a observé

Pour $d = \overset{dm}{4,720}$, $F = \overset{dgr}{12,00}$,
et pour $d' = 4,037$, $F' = 24,25$,

l'intensité étant

$$i = 0,022063;$$

on tire de là

$$\frac{P'}{P} = \frac{F'}{F} = 2,020.$$

$$a = 1^{dm},72 \begin{cases} P = 0,032935 \\ P' = 0,066520. \end{cases}$$

La quantité de magnétisme est mesurée par

$$\frac{F}{P} = 364.$$

Chacune des valeurs de F et F′ est la moyenne de deux observations faites à des époques différentes, et qui ne diffèrent que de 1 centigramme. Les nombres que je cite dans ce travail sont presque toujours des moyennes. Pour abréger, je n'en donne pas le détail.

On a placé ensuite aux extrémités du même noyau les deux masses de fer dont il a été question ci-dessus, en tournant les appendices vers l'intérieur (*fig.* 3), et on a observé les forces avec la même intensité que dans l'expérience précédente.

En posant $a = 3^{\text{dm}},33$, on a obtenu les valeurs de P, inscrites dans la 4$^{e}$ colonne.

**Tableau V.**

$i = 0,022063.$

| ÉPOQUE. | $d$ (décim.) | F (décigr.) | P | $\frac{F}{P}$ |
|---|---|---|---|---|
| 27 janvier... | 4,74 | 78,9 | 0,21594 | 365,3 |
| 29 » ... | Id. | 79,0 | Id. | 365,8 |
| 30 » ... | 4,58 | 98,0 | 0,26952 | 363,6 |
| 27 » ... | 4,35 | 135,55 | 0,37310 | 363,3 |
| 29 » ... | Id. | 135,80 | Id. | 363,9 |
| | | | MOYENNE... | 364,4 |

La moyenne des cinq valeurs de $\frac{F}{P}$ est 364,4, presque identiquement celle de la première expérience.

Il résulte de ces faits que le rapport des moments magnétiques des deux noyaux est celui de leurs demi-distances polaires, à savoir $\frac{3,33}{1,72} = 1,935$. J'ai vérifié ce rapport par

la méthode de Gauss, en faisant agir l'électro-aimant, placé horizontalement dans une direction perpendiculaire au méridien magnétique, sur un aimant à miroir ayant son centre sur l'axe de l'électro-aimant. On sait que, dans ce cas, les tangentes des petites déviations sont proportionnelles aux moments $2ma$.

Cette série d'expériences montre que la quantité de magnétisme ne dépend que des parties du noyau qui sont suffisamment rapprochées de la spirale magnétisante. Les parties situées hors de la bobine influent seulement sur la place des pôles. Quant aux parties centrales, elles n'exercent qu'une influence très-faible, comme on le sait, depuis les observations de Du Haldat et de divers physiciens. On peut mettre des masses de fer dans la cavité cylindrique formée par le noyau précédent, sans faire varier la force électromagnétique exercée sur l'anneau de la balance.

On se rend compte de ces faits en regardant l'aimantation comme une orientation des particules du fer opérée sous l'influence du courant, laquelle diminue quand la distance augmente, et à laquelle s'opposent les actions mutuelles des particules. Il s'établit un certain équilibre entre ces actions contraires, et, à une distance convenable de la spirale, l'orientation est insignifiante.

On peut dire que le magnétisme existe dans les couches superficielles des noyaux; mais ces couches ne sont pas infiniment minces, comme les couches d'électricité des corps bons conducteurs. Nous trouverons, dans les paragraphes suivants, une valeur approchée de l'épaisseur dans laquelle le magnétisme est appréciable.

On peut donc généraliser la conclusion posée en tête de ce paragraphe, et admettre comme loi que *la quantité de magnétisme développée dans le noyau d'un électro-aimant est indépendante des parties de ce noyau qui sont éloignées de la spirale, soit à l'extérieur, soit à l'intérieur.*

## § IV. — Influence du nombre des spires de la bobine.

*Lorsque le noyau dépasse suffisamment la spirale magnétisante, la quantité de magnétisme est proportionnelle au nombre des spires.*

On démontre dans l'électromagnétisme que la quantité de magnétisme induite par un conducteur circulaire dans un cylindre indéfini, perpendiculaire à son plan, est indépendante du diamètre de ce conducteur [1].

Il en résulte immédiatement l'énoncé de la loi.

J'ai fait quelques expériences pour la vérifier au début de ces recherches; c'était un moyen de m'assurer de l'exactitude de mon procédé.

Le noyau est formé par 96 tiges de fer de 84 centimètres de longueur et 3 millimètres de diamètre, rassemblées en un faisceau plein.

Dans la première série d'expériences, on prend pour spirale une seule des bobines, et on la dispose au milieu du faisceau.

Pour $d = \overset{\text{dm}}{4},62$, on a observé $F = \overset{\text{dgr}}{58},2$; intensité, $i = 0,0248$.
» $d' = 4,76$, » $F' = 48,5$.

On déduit de là

$$\frac{P}{P'} = \frac{F}{F'} = 1,200;$$

P et P′ étant remplacés par leurs expressions en fonction de $d$, $d'$ et $a$, on a une équation qui est satisfaite par

$$a = 3,98 \left\{ \begin{array}{l} P = 0,626936, \\ P' = 0,522309. \end{array} \right.$$

Elle serait aussi satisfaite par

$$a_1 = 3,06 \left\{ \begin{array}{l} P_1 = 0,176407, \\ P'_1 = 0,146925. \end{array} \right.$$

---

(1) *OEuvres de Verdet*, t. IV, p. 210.

On décidera la valeur qui convient à l'aide d'une troisième observation faite à la distance $d'' = 5,3$.

On peut, en effet, calculer la force à cette distance, d'après chacune des valeurs $a$ et $a_1$, à l'aide des relations

$$\frac{x}{F} = \frac{P''}{P}, \quad \frac{y}{F} = \frac{P''_1}{P_1},$$

dans lesquelles $P'' = 0,245266$ et $P''_1 = 0,076896$; on trouve

$$x = 22^{\text{dgr}},77, \quad y = 25^{\text{dgr}},37.$$

Or l'expérience a donné $F'' = 22^{\text{dgr}},1$. La première valeur $a$ est donc seule admissible.

La quantité de magnétisme est mesurée proportionnellement par

$$\frac{F}{P} = 92.$$

Dans la seconde série d'expériences, on a superposé les deux bobines, ce qui a doublé le nombre des spires; les autres circonstances n'ont pas changé.

$$\begin{array}{llll} \text{Pour} & d = 4^{\text{dm}},62, & \text{on a observé} & F = 121^{\text{dgr}},5; \\ \quad » & d' = 4,76, & \quad » & F' = 101,4; \end{array}$$

d'où

$$\frac{P}{P'} = \frac{F}{F'} = 1,198.$$

On en tire

$$a = 4,00 \left\{ \begin{array}{l} P = 0,642715, \\ P' = 0,536564. \end{array} \right.$$

Le pôle est un peu plus éloigné du milieu que dans le cas précédent. La quantité de magnétisme est

$$\frac{F}{P} = 189,$$

à peu près double de la précédente.

On ne peut demander une plus grande approximation.

Une diminution de 1 centigramme dans la dernière valeur de F entraîne une diminution de 0,001 dans le rapport $\frac{P}{P'}$, une augmentation de 1 millimètre dans la valeur de $a$, et de 0,008 environ dans celle de P. Par suite, le rapport $\frac{F}{P}$ devient 186. La loi est donc vérifiée dans les limites des erreurs d'observation.

L'influence des dimensions de la bobine se réduit au nombre des tours dans le cas que nous considérons. Le diamètre et la hauteur de la bobine peuvent changer, sans que cela ait aucune influence, si le nombre des tours ne change pas. Dès lors, étant donnés une certaine longueur de fil et un noyau cylindrique, le maximum d'aimantation sera obtenu lorsque le nombre des tours sera maximum. On suppose toujours que le noyau dépasse assez la bobine pour que l'influence des extrémités soit négligeable.

## § V. — Influence de l'intensité du courant.

Il résulte de la formule (2) que la quantité de magnétisme $m$ se déduit de la force magnétique observée F, de la valeur de P, de l'intensité $i$,

$$m = k' \frac{F}{Pi}; \tag{20}$$

$k'$ est un coefficient constant pour la même balance électrodynamique. Il faut donc examiner d'abord l'influence de la variable considérée sur la force F, et tirer ensuite des résultats obtenus les conséquences relatives aux quantités de magnétisme.

Dans toutes les expériences de ce paragraphe et des suivants, qui concernent l'influence de l'intensité du courant, de l'épaisseur et du rayon du tube servant de noyau, le noyau avait une longueur de 42 centimètres et la spirale

magnétisante était formée par les deux bobines superposées.

*Détermination de* P. — La première chose à faire était de déterminer P pour les divers noyaux destinés aux expériences. Cette quantité dépend essentiellement de la distance de l'électro-aimant à l'anneau de la balance. Comme il s'agissait de comparer entre elles des forces très-différentes, il fallait choisir une distance telle, que la sensibilité fût suffisante pour les plus faibles intensités. J'ai choisi la distance $d = 3^{\text{dm}},03$, que j'ai maintenue invariable dans l'étude des changements d'intensité, d'épaisseur et de diamètre.

Cette distance était trop petite pour qu'on pût s'en servir pour mesurer P par la méthode directe (p. 169); mais, comme cette valeur ne dépend pas de l'intensité, on a commencé par la déterminer à une grande distance, en prenant un courant assez fort pour que la force électromagnétique atteignît une grandeur suffisante. On a suivi la marche indiquée au § II de la deuxième Partie.

Voici les nombres observés aux distances $d_0 = 4^{\text{dm}},037$ et $d_1 = 4^{\text{dm}},72$, avec quatre tubes de fer ayant pour épaisseurs respectives

$$e = 0^{\text{dm}},0045, \quad 0,0075, \quad 0,018, \quad 0,047,$$

et pour les cinq tubes d'égale épaisseur, réunis en un seul tube, qui avait 8 centimètres de diamètre et 24 millimètres d'épaisseur.

La longueur de ces cinq noyaux était 42 centimètres.

**Tableau VI.**

$i = 0,022063$.

| ÉPAISSEUR $e$ (décim.) | $F_0$ (décigr.) | | | $F_1$ (décigr.) | | | $\frac{F_0}{F_1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1[re] expér. | 2[e] expér. | MOYENNE. | 1[re] expér | 2[e] expér. | MOYENNE. | |
| 0,0045 | 6,70 | 6,70 | 6,70 | 3,40 | 3,30 | 3,35 | 2,000 |
| 0,0075 | 10,80 | 10,90 | 10,85 | 5,35 | 5,45 | 5,40 | 2,009 |
| 0,018 | 19,10 | 19,10 | 19,10 | 9,55 | 9,45 | 9,50 | 2,010 |
| 0,047 | 23,40 | 23,50 | 23,45 | 11,75 | 11,55 | 11,65 | 2,013 |
| 0,24 | 24,20 | 24,30 | 24,25 | 12,05 | 11,95 | 12,00 | 2,020 |

Les valeurs de $F_0$ sont relatives à la distance $d_0$, et celles de $F_1$ à la distance $d_1$. Bien que les valeurs de $\frac{F_0}{F_1}$ diffèrent peu les unes des autres, on reconnaît une croissance marquée : il résulte de là que $a$ augmente un peu avec l'épaisseur du tube. Cela est d'ailleurs naturel ; car, si l'épaisseur est infiniment petite, le pôle du noyau est à l'extrémité de la spirale, et si le fer est plein et indéfini, le pôle est hors de la spirale, le plus loin possible.

En posant successivement

$$\frac{P_0}{P_1} = 2,000, \quad 2,008, \quad 2,011, \quad 2,013, \quad 2,019,$$

on obtient, pour les demi-distances polaires correspondantes,

$$a = 1^{\mathrm{dm}},65, \quad 1,68, \quad 1,69, \quad 1,70, \quad 1,72.$$

Les valeurs de $P_1$ sont respectivement

$$P_1 = 0,030579, \quad 0,031562, \quad 0,031901, \quad 0,032244, \quad 0,032935.$$

Pour avoir les valeurs de P relatives à la distance $d = 3^{\mathrm{dm}},03$, il suffisait d'observer les forces électromagnétiques F à cette

distance, dans les mêmes circonstances que ci-dessus, et d'employer la relation

$$P = P_1 \frac{F}{F_1}.$$

Voici les nombres obtenus dans l'ordre adopté :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $F =$ 25,60 dgr | 40,50 | 71,50 | 88,00 | 91,75 | |
| | $\frac{F}{F_1} =$ 7,64 | 7,50 | 7,52 | 7,55 | 7,74 | moy. 7,6. |
| (21) | $P =$ 0,2324 | 0,2399 | 0,2425 | 0,2451 | 0,2503 | |

Telles sont les valeurs de P dont nous ferons usage.

*Quand on fait varier l'intensité i seulement, les forces électromagnétiques* F *satisfont à la relation*

(22) $$F = P i A' \operatorname{arctang} B' i.$$

A′ ne dépend pas de l'intensité, B′ ne dépend ni de l'intensité ni du rayon du tube.

La quantité de magnétisme se déduit des formules (20) et (22). Elle est donnée par la formule

(23) $$m = k' A' \operatorname{arctang} B' i.$$

Voici trois exemples de vérification de la formule (22); on pourrait en trouver d'autres dans les données expérimentales rassemblées § VIII.

**Tableau VII.**

$$e = 0^{\text{dm}},0045, \quad r = 0^{\text{dm}},4.$$
$$\log P = \bar{1},36624$$
$$\log A'_1 = \bar{2},28341$$
$$\log B'_1 = 2,20570.$$

| INTENSITÉ $i$ | F (décigr.) | | ÉCART. |
|---|---|---|---|
| | OBSERVÉ. | CALCULÉ. | |
| 0,007530 | 6,35 | 6,10 | $+\frac{1}{24}$ |
| 0,011664 | 11,60 | 11,60 | 0 |
| 0,022063 | 25,60 | 26,32 | $-\frac{1}{37}$ |
| 0,026355 | 30,60 | 32,40 | $-\frac{1}{18}$ |
| 0,033508 | 42,10 | 42,70 | $-\frac{1}{71}$ |
| 0,039620 | 48,00 | 51,60 | $-\frac{1}{14}$ |

**Tableau VIII.**

$$e = 0^{\text{dm}},047, \quad r = 0^{\text{dm}},4.$$
$$\log P = \bar{1},38926$$
$$\log A'_2 = \bar{1},36021$$
$$\log B'_2 = 1,21041.$$

| INTENSITÉ $i$ | F (décigr.) | | ÉCART. |
|---|---|---|---|
| | OBSERVÉ. | CALCULÉ. | |
| 0,007530 | 10,35 | 10,61 | $-\frac{1}{40}$ |
| 0,011664 | 25,30 | 25,30 | 0 |
| 0,022063 | 88,00 | 87,90 | $+\frac{1}{879}$ |
| 0,026355 | 124,10 | 123,50 | $+\frac{1}{206}$ |
| 0,033508 | 197,90 | 193,40 | $+\frac{1}{43}$ |
| 0,039620 | 259,00 | 262,30 | $-\frac{1}{79}$ |

**Tableau IX.**

$$e = 0^{\text{dm}},045, \quad r = 0^{\text{dm}},25.$$
$$\log P = \bar{1},38926$$
$$\log A'_3 = \bar{1},23638$$
$$\log B'_3 = \log B'_2 = 1,21041.$$

| INTENSITÉ $i$ | F (décigr.) | | ÉCART. |
|---|---|---|---|
| | OBSERVÉ. | CALCULÉ. | |
| 0,011664 | 19,4 | 19,0 | $+\frac{1}{47}$ |
| 0,022063 | 66,1 | 66,1 | 0 |

Ces exemples établissent que la constante B′ est indépendante du rayon du tube et dépend de l'épaisseur, tandis que A′ dépend de ces deux quantités.

Dans ces calculs et dans tous ceux du même genre. j'évalue l'arc en secondes.

## § VI. — Influence de l'épaisseur.

*Quand on fait varier seulement l'épaisseur e du tube qui sert de noyau, la force électromagnétique* F *est représentée par la formule*

(24) $$F = PA'' e^{\frac{6}{5}} \operatorname{arctang} B'' e^{-\frac{6}{5}}.$$

B″ est une constante, indépendante du rayon, dépendant de l'intensité; A″ dépend de ces deux circonstances.

La quantité de magnétisme sera donnée par

(25) $$m = \frac{k'}{i} A'' e^{\frac{6}{5}} \operatorname{arctang} B'' e^{-\frac{6}{5}}.$$

La formule (24) est vérifiée dans les trois Tableaux sui-

vants. Les valeurs de P relatives à chaque épaisseur sont celles des égalités (21).

**Tableau X.**

$$r = 0^{\text{dm}},4, \quad i = 0,011664.$$
$$\log A''_1 = \bar{1},12749$$
$$\log B''_1 = \bar{3},56799.$$

| ÉPAISSEUR $e$ (décim.) | F (décigr.) OBSERVÉ. | F (décigr.) CALCULÉ. | ÉCART. |
|---|---|---|---|
| 0,0045 | 11,60 | 11,57 | $+\frac{1}{386}$ |
| 0,0075 | 17,10 | 17,20 | $-\frac{1}{172}$ |
| 0,018 | 23,20 | 23,26 | $-\frac{1}{387}$ |
| 0,047 | 25,30 | 24,90 | $+\frac{1}{62}$ |
| 0,4 (noyau plein) | 26,64 | 25,58 | $+\frac{1}{25}$ |

**Tableau XI.**

$$r = 0^{\text{dm}},4, \quad i = 0,022063.$$
$$\log A''_2 = \bar{3},84481$$
$$\log B''_2 = \bar{1},40431.$$

| ÉPAISSEUR $e$ (décim.) | F (décigr.) OBSERVÉ. | F (décigr.) CALCULÉ. | ÉCART. |
|---|---|---|---|
| 0,0045 | 25,60 | 25,18 | $+\frac{1}{59}$ |
| 0,0075 | 40,50 | 42,03 | $-\frac{1}{27}$ |
| 0,018 | 71,50 | 73,11 | $-\frac{1}{45}$ |
| 0,047 | 88,00 | 87,57 | $+\frac{1}{203}$ |
| 0,4 (cyl. plein) | 91,75 | 91,26 | $+\frac{1}{186}$ |

Il est aisé de vérifier que $A''$ et $B''$ sont proportionnels

aux intensités, ainsi que cela résulte du paragraphe précédent.

**Tableau XII.**

$$r = 0^{\text{dm}},25, \quad i = 0,022063.$$
$$\log A''_3 = \bar{1},27481$$
$$\log B''_3 = \log B''_2 = \bar{1},40431.$$

| ÉPAISSEUR $e$ (décim.) | F (décigr.) | | ÉCART. |
|---|---|---|---|
| | OBSERVÉ. | CALCULÉ. | |
| 0,0045 | 18,80 | 18,69 | $+\frac{1}{161}$ |
| 0,0075 | 31,40 | 31,19 | $+\frac{1}{148}$ |
| 0,018 | 49,50 | 54,26 | $-\frac{1}{11}$ |
| 0,047 | 66,10 | 64,99 | $+\frac{1}{58}$ |
| 0,090 | 69,47 | 66,24 | $+\frac{1}{20}$ |

Il résulte des deux derniers Tableaux que la constante B″ ne dépend pas du rayon $r$.

Les valeurs de P sont celles des égalités (21). On a pris pour le noyau plein la même valeur que pour les cinq tubes réunis, à savoir : $P = 0,2503$, l'expérience n'ayant pas indiqué de différence pour la position des pôles dans ces deux noyaux.

## § VII. — Influence du rayon.

*Lorsqu'on change le rayon $r$ du noyau, la force électromagnétique* F *est représentée par la formule*

$$F = M(1 - B^r), \tag{26}$$

M *et* B *étant deux constantes.*

Les quantités de magnétisme seront données par

$$m = \frac{k'}{Pi} M(1 - B^r). \tag{27}$$

Voici un exemple observé sur des tubes ayant 42 centimètres de longueur et placés dans une spirale formée par les deux bobines superposées.

**Tableau XIII.**

$e = 0^{dm},047$ (valeur moyenne), $i = 0,022063$.

| RAYON $r$ (décim.) | F (décigr.) | | ÉCART. |
|---|---|---|---|
| | OBSERVÉ. | CALCULÉ. | |
| 0,0489 (cyl. pl.) | 15,00 | 16,34 | $-\frac{1}{12}$ |
| 0,20 | 56,30 | 55,21 | $+\frac{1}{50}$ |
| 0,25 | 66,10 | 64,99 | $+\frac{1}{58}$ |
| 0,30 | 72,40 | 73,53 | $-\frac{1}{65}$ |
| 0,35 | 80,90 | 81,02 | $-\frac{1}{675}$ |
| 0,40 | 88,00 | 87,57 | $+\frac{1}{203}$ |

La première expérience a été faite avec un cylindre plein, ayant un rayon peu différent de l'épaisseur des autres tubes. On peut le faire entrer dans une série de tubes de même épaisseur et de rayons différents.

En posant

$$\log B = \bar{2},83950$$
$$\log M = 2,12503,$$

on obtient les valeurs de F de la troisième colonne.

*La base* B *ne dépend pas de l'épaisseur e*. C'est ce que démontre l'expérience suivante :

Le tube ayant pour épaisseur $e = 0^{dm},0045$ et l'intensité étant $i = 0,02263$,

on a observé $F = \overset{dgr}{25,6}$ pour le rayon $r = \overset{d}{0,4}$,
» $F' = 18,8$ » $r' = 0,25$.

On en déduit

$$M_1 = \frac{F}{1 - B^r} = 38,913,$$

en prenant la valeur de B de la série précédente.

Avec ces valeurs de $M_1$ et de B, on a

$$F' = M_1(1 - B^{r'}) = 19^{\text{dgr}}.$$

L'écart entre l'observation et le calcul est $-\frac{1}{95}$.

*La base* B *ne dépend pas de l'intensité i*; cela résulte de l'expérience suivante :

Avec deux tubes d'épaisseur $e = 0^{\text{dm}},047$ et l'intensité $i = 0,011664$,

on a observé $F = 25^{\text{dgr}},3$ pour le rayon $r = 0^{\text{dm}},4$,
et $F' = 19,4$ » $r' = 0,25$.

En prenant la même valeur de B que précédemment, on a

$$M_2 = \frac{F}{1 - B^r} = 38,532.$$

Avec ces valeurs de $M_2$ et B, on obtient

$$F' = M_2(1 - B^{r'}) = 18,8;$$

l'écart entre l'observation et le calcul est $+\frac{1}{31}$.

Quant à la constante M, elle dépend de toutes les variables autres que $r$. Les valeurs de P sont les mêmes pour tous les tubes de même épaisseur et de rayons différents. Ce résultat a été obtenu suivant la méthode décrite au § I de la première Partie. Pour les six noyaux du Tableau XIII, on avait

$$P = 0,2451.$$

## § VIII. — Formule générale exprimant la quantité de magnétisme des électro-aimants cylindriques.

*Formule composée des forces électromagnétiques.* — Les résultats des trois paragraphes qui précèdent sont renfermés dans la formule

$$(28) \qquad F = PiN(1 - B^r)e^{\frac{6}{5}} \operatorname{arc\,tang} Cie^{-\frac{6}{5}},$$

N dépendant seulement du nombre des spires du fil.

Avec les unités adoptées, les constantes sont données par les formules

$$\left\{\begin{array}{l}\log N = \bar{1},24334,\\ \log B = \bar{2},83950,\\ \log C = \bar{1},50114.\end{array}\right.$$

Je résume dans les trois Tableaux suivants toutes les expériences que j'ai faites sur les noyaux cylindriques. Les valeurs de F calculées sont données par la formule (28). Les limites des variables sont très-écartées.

Le rayon $r$ a varié de $1^{mm}$ à $40^{mm}$,
L'épaisseur $e$ a varié de $0^{mm},45$ à $40^{mm}$,
L'intensité $i$ a varié de 0,00753 à 0,03962.

La formule convient aux électro-aimants rectilignes dans toutes les circonstances usitées.

Si l'on a égard à la multiplicité des données expérimentales, l'accord doit paraître aussi satisfaisant que possible. La balance électrodynamique dont j'ai fait usage n'était pas construite avec toute la précision possible, et, en outre, le support de l'électro-aimant n'avait pas toute la stabilité désirable. C'est à cela que j'attribue les écarts un peu considérables, peu nombreux d'ailleurs, que l'on remarque dans les Tableaux.

**Tableau XIV.**

$r = 0^{dm},4$.

| INTENSITÉ $i$. | $e = 0^{dm},0045$ F (décigr.) | | 0,0075 F | | 0,018 F | | 0,047 F | | 0,4 (cyl. plein) F | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | observé. | calculé. | observé. | calculé. | observé. | calculé. | observé. | calculé. | observé. | calculé. |
| 0,007530 | 6,35 | 6,35 | 8,25 | 8,49 | 10,05 | 10,05 | 10,35 | 10,42 | 10,95 | 10,67 |
| 0,011664 | 11,60 | 11,57 | 17,10 | 17,20 | 23,20 | 23,26 | 25,30 | 24,9 | 26,64 | 25,58 |
| 0,022063 | 25,60 | 25,18 | 40,50 | 42,03 | 71,50 | 73,11 | 88,00 | 87,57 | 91,75 | 91,26 |
| 0,026355 | 30,60 | 30,84 | 49,80 | 52,64 | 95,50 | 98,16 | 124,10 | 123,71 | 132,25 | 130,00 |
| 0,033508 | 42,10 | 40,28 | 69,00 | 70,48 | 143,50 | 143,17 | 197,90 | 196,06 | ″ | ″ |
| 0,039620 | 48,00 | 48,31 | ″ | ″ | ″ | ″ | 259,00 | 268,81 | 280,00 | 291,70 |

**Tableau XV.**

$r = 0^{dm},25$.

| INTENSITÉ $i$. | $e = 0^{dm},0045$ F (décigr.) observé. | calculé. | 0,0075 F observé. | calculé. | 0,018 F observé. | calculé. | 0,047 F observé. | calculé. | 0,09 F observé. | calculé. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,011664 | " | " | " | " | " | " | 19,40 | 18,48 | " | " |
| 0,022063 | 18,80 | 18,69 | 31,40 | 31,19 | 49,50 | 54,26 | 66,10 | 64,99 | 69,50 | 66,24 |

**Tableau XVI.**

$i = 0,022063$.

| ÉPAISSEUR $e$ (décim.) | $r = 0^{dm},0164$ F (décig.) obs. | calc. | 0,0489 F obs. | calc. | 0,20 F obs. | calc. | 0,30 F obs. | calc. | 0,35 F obs. | calc. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0164 (cyl. plein). | 1,05 | 0,68 | " | " | " | " | " | " | " | " |
| 0,0489 id. | " | " | 15,00 | 16,34 | " | " | " | " | " | " |
| 0,47 .......... | " | " | " | " | 56,30 | 55,21 | 72,40 | 73,53 | 80,90 | 81,02 |

Les valeurs de P relatives à tous les noyaux employés sont rassemblées dans le Tableau suivant :

**Tableau XVII.**

$d = 3^{dm},03$.

| NOYAU. $e$ (décim.) | $r$ (décim.) | P | NOYAU. $e$ (décim.) | $r$ (décim.) | P |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0045 | 0,4 | 0,2324 | 0,09 | 0,25 | 0,2451 |
| 0,0075 | Id. | 0,2399 | 0,47 | 0,20 | 0,2451 |
| 0,018 | Id. | 0,2425 | Id. | 0,30 | 0,2451 |
| 0,047 | Id. | 0,2451 | Id. | 0,35 | 0,2451 |
| 0,0045 | 0,25 | 0,2324 | Cyl. plein. | 0,0164 | 0,3513 |
| 0,0075 | Id. | 0,2399 | Id. | 0,0489 | 0,2503 |
| 0,018 | Id. | 0,2425 | Id. | 0,4 | 0,2503 |
| 0,047 | Id. | 0,2451 | | | |

Pour le cylindre plein de rayon $r = 0^{dm},0164$, j'ai supposé que les pôles étaient très-voisins des extrémités, comme cela a lieu dans les fils très-longs. Les forces observées étaient trop petites pour que l'on pût déterminer P autrement.

*Formule générale des quantités de magnétisme.* — Les faits que je viens d'établir conduisent à la solution expérimentale du problème suivant : *Exprimer la quantité de magnétisme appliquée à chaque pôle d'un électro-aimant cylindrique, dont le noyau est un tube de fer dépassant la bobine, en fonction de l'épaisseur e et du rayon r du tube, de l'intensité i du courant, des dimensions de la bobine.*

On a vu que l'influence des dimensions se réduit au nombre des spires S.

La formule (2) donne

$$(29) \qquad m = \frac{F}{Pi}\,\frac{R}{2nk\varpi}.$$

Si l'on remplace F par sa valeur (28), on a

$$(30) \qquad m = \frac{R}{2nk\varpi}\,N(1 - B^r)e^{\frac{6}{5}} \operatorname{arc\,tang} Cie^{-\frac{6}{5}},$$

ou bien, en admettant la proportionnalité au nombre des spires S,

$$(31) \qquad m = AS(1 - B^r)e^{\frac{6}{5}} \operatorname{arc\,tang} Cie^{-\frac{6}{5}}.$$

Avec les unités adoptées, l'arc étant évalué en secondes, on a

$$(32) \qquad \begin{cases} \log A = \bar{5},80358, \\ \log B = \bar{2},83950, \\ \log C = \bar{1},50114. \end{cases}$$

Ces trois paramètres ne dépendent que des unités.

On évalue le magnétisme en unités de Gauss en multi-

pliant par 99039,4 la valeur de $m$ calculée à l'aide des formules (31) et (32).

*Discussion de la formule* (31). — 1° Lorsque l'intensité $i$ est la seule variable, on a une relation simple de la forme

$$(33) \qquad m = \text{H arc tang K}i,$$

H et K étant deux constantes.

Müller est arrivé à une expression de la même forme en mesurant le *moment magnétique* $2ma$. Elle montre que la quantité de magnétisme tend vers une limite finie à mesure que l'intensité du courant augmente. C'est cette limite qu'on appelle *état de saturation magnétique*. L'aimant ne saurait l'atteindre; mais il peut s'en approcher autant qu'on veut.

En prenant pour abscisses les intensités et pour ordonnées les quantités de magnétisme, on obtient les courbes de la *fig.* 4, qui correspondent à cinq noyaux de mêmes diamètres, de mêmes longueurs (42 centimètres) et d'épaisseurs différentes.

Les nombres qui ont servi au tracé de chacune de ces courbes sont ceux des colonnes verticales du Tableau suivant.

On voit que la limite de saturation est d'autant plus élevée que l'épaisseur et le rayon du tube sont plus grands. On l'obtient en posant $i = \infty$ dans la formule (33), qui devient

$$(34) \qquad m_1 = 324000\,\text{H} = 324000\,\text{AS}(1 - \text{B}^r)\,e^{\frac{6}{5}}.$$

**Tableau XVIII** (Quantités de magnétisme).

$r = 0^{dm},4, \quad S = 960.$

| INTENSITÉ $i$ | $e = 0^{dm},0045$ | 0,0075 | 0,018 | 0,047 | CYLINDRE PLEIN. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,007530 | 12,65 | 16,39 | 19,20 | 19,69 | 19,74 |
| 0,011664 | 14,90 | 21,44 | 28,68 | 30,38 | 30,56 |
| 0,022063 | 17,13 | 27,70 | 47,66 | 56,48 | 57,64 |
| 0,026355 | 17,56 | 29,04 | 53,57 | 66,81 | 68,75 |
| 0,033508 | 18,04 | 30,58 | 61,47 | 83,28 | 87,10 |
| 0,039620 | 18,30 | 31,48 | 66,70 | 96,56 | 102,62 |

Si l'on a besoin d'un électro-aimant qui conserve une force sensiblement constante, tandis que le courant éprouve des variations notables, on doit employer un noyau tubulaire de faible épaisseur. La formule précédente peut guider dans les applications.

2° Lorsque l'épaisseur $e$ est la seule variable, on a la relation

(35) $$m = H' e^{\frac{6}{5}} \operatorname{arc\,tang} K' e^{-\frac{6}{5}},$$

H' et K' étant deux constantes.

La courbe qu'elle représente, partant de l'origine des coordonnées, s'élève d'abord rapidement, presque en ligne droite, puis se recourbe brusquement pour les épaisseurs voisines de 5 millimètres, pour devenir à peu près parallèle à l'axe des abscisses.

Les courbes qui correspondent aux données de chaque ligne horizontale du Tableau précédent sont tracées sur la *fig.* 5.

L'aspect de ces courbes suffit pour montrer que, dans les électro-aimants tubulaires, l'épaisseur ne doit pas dépasser 5 millimètres environ.

A partir de cette valeur, une augmentation d'épaisseur n'augmente pas sensiblement le magnétisme.

Au-dessous de cette valeur, la quantité de magnétisme est à peu près proportionnelle à l'épaisseur.

3° Lorsque le diamètre $r$ est la seule variable, la quantité de magnétisme est représentée par la formule

$$(36) \qquad m = H''(1 - B^r).$$

La courbe de cette formule, passant par l'origine, est concave vers l'axe des abscisses. Voici les nombres qui ont servi au tracé de la ligne ponctuée (*fig.* 4).

**Tableau XIX.**

$e = 0^{dm},047, \quad i = 0,022063, \quad S = 960.$

| RAYON $r$ (décim.) | QUANTITÉ de MAGNÉTISME $m$ | RAYON $r$ (décim.) | QUANTITÉ de MAGNÉTISME $m$ |
|---|---|---|---|
| 0,0489 | 10,54 | 0,30 | 47,44 |
| 0,20 | 35,62 | 0,35 | 52,26 |
| 0,25 | 41,92 | 0,40 | 56,48 |

Il résulte de la formule (36) qu'il y a en général avantage à employer des noyaux tubulaires de grand diamètre; mais, à partir d'une certaine valeur, qui dépend de l'épaisseur et de l'intensité, l'effet de cette augmentation devient très-faible.

Pour avoir la limite du magnétisme, étant données l'épaisseur et l'intensité, il suffit de faire $r = \infty$ dans les formules (36) et (31), qui donnent

$$(37) \qquad m_2 = H'' = ASe^{\frac{6}{5}} \operatorname{arc tang} Cie^{-\frac{6}{5}}$$

*Magnétisme spécifique absolu du fer.* — Si l'on suppose, dans la formule (31),

$$e = r = 1, \quad i = 1, \quad S = 1,$$

on a

$$m_0 = \mathrm{A}(1 - \mathrm{B}) \operatorname{arc\,tang} \mathrm{C} = 3,751. \tag{38}$$

*Telle est la quantité de magnétisme appliquée à chaque pôle d'un cylindre de fer indéfini, ayant un rayon d'un décimètre, lorsqu'il est entouré d'une seule spire de fil, traversée par un courant capable de décomposer 9 milligrammes d'eau en une seconde.* Le nombre 3,751 est rapporté à notre unité; on le convertira en unités de Gauss, en le multipliant par 99039,4.

C'est une constante du fer, qu'on peut appeler son *magnétisme spécifique absolu*. Il sera intéressant de comparer à ce point de vue les diverses substances magnétiques [1].

## § IX. — Magnétisme d'un faisceau de fils de fer.

*Première expérience.* — L'électro-aimant est formé d'une seule de mes bobines et d'un faisceau plein, contenant deux cents tiges de fer, qui pèsent ensemble 5660 grammes. Chaque tige a 42 centimètres de longueur et 3 millimètres de diamètre environ.

Pour $d = 2^{\mathrm{dm}},77$ 2,91 3,28 3,80 4,50

et avec $i = 0,0148$, on a observé les forces électromagnétiques respectives

$\mathrm{F} = 19^{\mathrm{dgr}},90$ 16,23 9,48 4,95 2,35.

---

(1) La valeur de la constante $m_0$ n'est donnée ici qu'approximativement, parce que la formule générale (31) n'a pas été vérifiée pour des noyaux d'un diamètre de 20 centimètres. La constante A doit aussi être regardée comme provisoire, parce que les noyaux de 42 centimètres de longueur ne dépassaient pas assez la spirale de 960 tours, et que, par suite, la proportionnalité du magnétisme au nombre des spires n'était pas rigoureuse. Les expériences faites avec la spirale de 480 tours donnent

$$\log \mathrm{A} = \bar{5},86650 \quad \text{et} \quad m_0 = 4,336.$$

Calculons la demi-distance polaire $a$ à l'aide de la troisième et de la quatrième observation, on a

$$\frac{P}{P'} = \frac{F}{F'} = \frac{9,48}{4,95} = 1,91.$$

En remplaçant P et P′ par leur expression en fonction de $d$, $d'$, $a$, on a une équation que l'on résout par tâtonnement par rapport à l'inconnu $a$. On trouve approximativement

$$a = 1,627 \begin{cases} P = 0,149193 \\ P' = 0,078111 \end{cases}$$

En admettant cette valeur de $a$, je calcule ensuite les forces pour les trois autres distances, à l'aide de la formule (1), et je trouve respectivement

F(calc.) = 19,37 15,82 9,48 4,95 2,35.

La valeur de F calculée est un peu trop faible pour les petites distances, comme on le sait. La valeur de $a$ est donc bien admissible pour les trois dernières expériences.

La quantité de magnétisme se calcule par la formule (29); elle a pour valeur 14,98.

*Deuxième expérience.* — J'ai fait une autre série d'observations en disposant les mêmes deux cents tiges en forme de tube de 8 centimètres de diamètre extérieur.

Avec la même intensité du courant que dans la série précédente, j'ai observé

Pour $d = 3^{\text{dm}},28$ $F = 10^{\text{dgr}},30$
» $d' = 3,80$ $F' = 5,4$.

Le rapport des forces est à peu près 1,91, comme ci-dessus, ce qui montre que les pôles n'ont pas sensiblement changé de place; mais on voit que les forces ont augmenté notablement. La quantité de magnétisme est devenue 16,25 environ.

Comparons cette quantité à celle qu'aurait un tube de

fer massif, de même poids (5660 grammes), de même diamètre extérieur (8 centimètres), dans les mêmes circonstances.

L'épaisseur d'un pareil tube, ayant 42 centimètres de longueur, est $7^{mm},6$; on calcule son magnétisme à l'aide de la formule (31), où l'on pose

$$S = 480, \quad r = 0^{dm},4, \quad e = 0^{dm},076, \quad i = 0,0148.$$

On trouve

$$m = 19,34.$$

*Ainsi un tube massif contient plus de magnétisme qu'un faisceau tubulaire de même poids, de même diamètre extérieur et de même longueur.* Cela s'explique, parce que les particules du fer sont plus rapprochées de la spirale magnétisante et plus écartées les unes des autres dans le tube que dans le faisceau.

La comparaison des expériences faites avec le faisceau plein et avec le faisceau tubulaire conduit à la même conclusion. Le magnétisme du faisceau plein est le plus petit, parce que les tiges qui le composent sont le plus loin de la bobine et le plus serrées les unes contre les autres.

Nous avons vu que le diamètre des spires de la bobine n'a pas d'influence sur le magnétisme d'un cylindre indéfini. Cela n'est rigoureusement vrai que pour un cylindre de diamètre infiniment petit, pour une seule file d'éléments magnétiques. Un cylindre de diamètre fini est un assemblage de files d'éléments qui agissent les unes sur les autres, et c'est leur action mutuelle qui s'oppose à l'action magnétisante de la spirale. Quand le diamètre augmente, le poids ne changeant pas, on a un tube d'épaisseur décroissante, et les diverses files magnétiques se séparent les unes des autres, de façon que leur action mutuelle diminue; dès lors l'action magnétisante de la spirale est accrue.

Comme conséquence pratique de ces faits, on voit qu'il

y a avantage à employer le fer massif plutôt que les fils de fer, quand il s'agit d'effets dépendant surtout de la quantité de magnétisme.

## § X. — Magnétisme du fer déposé par électrolyse.

J'ai étudié l'aimantation temporaire d'une couche de fer déposée par le courant sur la surface extérieure d'un cylindre de cuivre qui avait 42 centimètres de longueur et 8 centimètres de diamètre. Cette couche formait donc un cylindre comparable à ceux que j'avais déjà employés.

M. Jacquin, qui s'occupe spécialement de l'aciérage galvanique des planches de cuivre gravées et des clichés, a bien voulu se charger de la préparation de cette couche, qui n'était pas sans difficultés.

Voici les résultats observés :

*Première expérience.* — On déposa d'abord une couche de fer pesant 2220 milligrammes; l'épaisseur déduite par le calcul était $0^{mm},002713$.

Le cylindre fut disposé dans les deux bobines superposées, au-dessous de la balance électrodynamique, et l'on fit passer dans l'appareil un courant d'intensité $i = 0,022063$; la distance du milieu du cylindre au centre de l'anneau était 303 millimètres, comme dans les expériences rassemblées dans le § VIII.

On n'a pas pu constater de force électromagnétique mesurable à la balance.

Or, si l'on calcule cette force à l'aide de la formule (28), on trouve $F = 0^{dgr},063$, quantité qui est de l'ordre des erreurs possibles.

La couche de fer conservait d'ailleurs la polarité magnétique, après la cessation du courant. Je m'en suis assuré en approchant le cylindre d'une aiguille aimantée sensiblement astatique.

*Deuxième expérience.* — En continuant le dépôt sur la

couche précédente, on a eu une couche totale pesant 6980 milligrammes. L'épaisseur moyenne correspondante est $0^{mm},00853\mathrm{I}$.

La force électromagnétique observée dans les mêmes circonstances que précédemment a été de $0^{dgr},2$.

Le calcul avec la formule (28) a donné $F = 0^{dgr},25$.

*Troisième expérience.* — Un troisième dépôt a porté la couche totale au poids de 34290 milligrammes, correspondant à une épaisseur moyenne de $0^{mm},04191$.

On a observé une force électromagnétique de $1^{dgr},6$.

La formule (28) donne $F = 1^{dgr},67$.

Ainsi la formule (28) convient à ces épaisseurs de fer excessivement petites.

Comme cette formule a été déduite d'observations faites sur le fer ordinaire, laminé et forgé, son extension aux dépôts galvaniques prouve que la structure du fer n'a pas d'influence notable sur le magnétisme temporaire.

La mesure des forces électromagnétiques n'est pas assez délicate pour l'étude des faibles influences, telles que celle du magnétisme permanent du fer; néanmoins elle fournit des données expérimentales qui serviront, je l'espère, à la solution de ces questions.

### RÉSUMÉ.

Dans la première partie de ce travail, je décris une méthode pour mesurer la quantité de magnétisme d'un aimant ou d'un électro-aimant rectiligne; ce qu'on ne savait pas faire jusqu'à présent. Cette méthode est fondée sur la mesure en unités de poids des forces électromagnétiques, et sur la formule qui exprime l'action d'un pôle magnétique sur un élément de courant.

Cette formule contenant un facteur $k$, qui dépend des unités adoptées, j'ai déterminé ce facteur par l'expérience, en prenant pour unité de force le *décigramme de Paris*, pour unité de courant celui qui décompose 9 *milligrammes*

*d'eau en une seconde*, pour unité de longueur le *décimètre*, pour unité de magnétisme celui qui, agissant sur une égale quantité, à l'unité de distance, produit une force égale à l'unité précédente. J'ai trouvé $k = 0,97$.

En introduisant ce facteur dans les calculs de l'électro-magnétisme, on exprime la force en *décigrammes*.

Dans la seconde Partie, j'ai appliqué la méthode à l'étude des électro-aimants cylindriques, ayant des noyaux pleins ou tubulaires, qui dépassent la spirale magnétisante de quelques centimètres. Dans ce cas, le magnétisme est indépendant de la longueur, à peu près proportionnel au nombre des spires. J'ai fait varier l'intensité du courant, l'épaisseur du tube de fer, son diamètre, et j'ai donné une formule qui exprime la quantité de magnétisme appliquée à chaque pôle en fonction de toutes les variables considérées.

La discussion de cette formule conduit à la limite d'aimantation déjà établie par plusieurs physiciens, notamment par M. Müller.

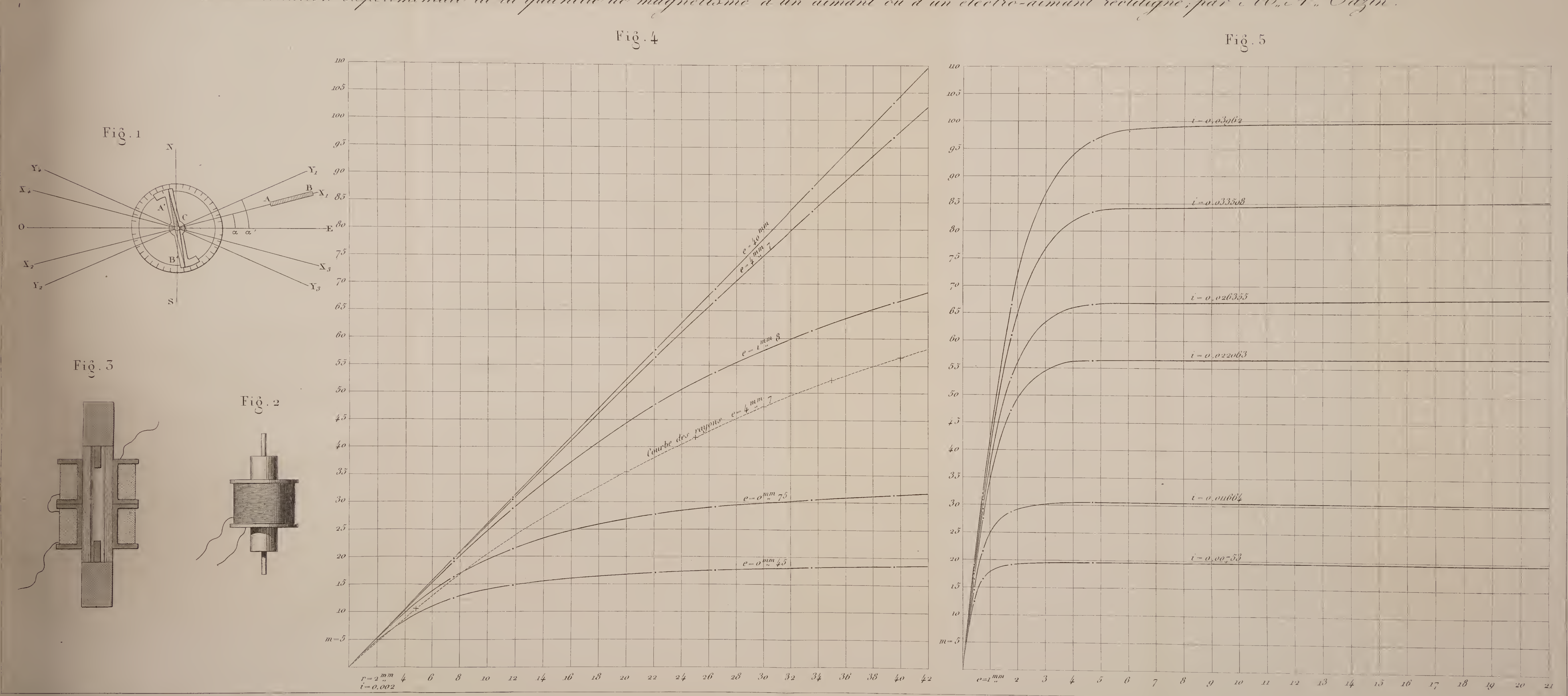
Elle montre que la quantité de magnétisme croît d'abord presque proportionnellement à l'épaisseur, puis devient sensiblement constante, quand on continue d'augmenter l'épaisseur, dès que celle-ci a atteint une certaine valeur, qui croît avec l'intensité.

Elle montre enfin que la quantité de magnétisme croît avec le rayon du noyau, sans pouvoir dépasser une certaine valeur qui dépend des autres variables.

J'ai reconnu qu'un faisceau de fils de fer acquiert moins de magnétisme qu'un tube massif de même poids, de même longueur, de même diamètre extérieur.

Enfin le fer déposé par électrolyse acquiert dans la spirale magnétisante la même quantité de magnétisme que le fer laminé de même épaisseur, dans les mêmes circonstances; d'où il résulte que la structure du fer n'a pas d'influence sur le magnétisme temporaire.

---


Détermination expérimentale de la quantité de magnétisme d'un aimant ou d'un électro-aimant rectiligne; par Mr A. Cazin.
Fig. 1
N
S
O
E
A
B
A'
B'
C
α α'
$X_1$ $X_2$ $X_3$ $X_4$
$Y_1$ $Y_2$ $Y_3$ $Y_4$
Fig. 2
Fig. 3
Fig. 4
e = 40 mm
e = 4 mm 7
e = 1 mm 8
Courbe des rayons e = 4 mm 7
e = 0 mm 75
e = 0 mm 45
m = 5
r = 2 mm
i = 0,002
Fig. 5
i = 0,03962
i = 0,03508
i = 0,026355
i = 0,022063
i = 0,011664
i = 0,00753
e = 1 mm

# SUR LA NATURE DE L'ÉLECTRICITÉ;

Par M. E. EDLUND.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences de Stockholm, le 10 mai 1871 (¹).

## PREMIÈRE PARTIE.

1. On admettait jadis que la chaleur consistait en une matière subtile et impondérable, lancée par la source de chaleur et reçue par le corps qui en était échauffé, la plus ou moins grande quantité de cette matière déterminant le degré de température du corps. D'après une théorie analogue, la lumière se composait aussi d'une matière impondérable du même genre. Pour expliquer les phénomènes magnétiques, on a appelé à son aide une matière nouvelle, le *fluide magnétique*, et, pour les phénomènes électriques, il a fallu admettre un second fluide, qui, de même que le fluide magnétique, devait se composer de deux espèces distinctes. Pour ce qui concerne la lumière et la chaleur, il est désormais prouvé que ces phénomènes sont des oscillations, soit des particules les plus minimes de la matière, soit de l'éther, cette matière subtile et élastique répandue dans toute la nature et même dans les parties de l'espace qui ne sont occupées par aucune autre matière. Depuis la découverte du diamagnétisme, on ne peut plus, à l'aide des fluides magnétiques, rendre compte des phénomènes qui s'y rapportent, tandis que l'origine électrique en peut être établie à l'aide de la théorie d'Ampère. Les deux fluides électriques sont donc les seuls qui soient jusqu'ici considérés comme nécessaires au point de vue de la théorie. Nous allons essayer de montrer dans ce travail que

(¹) Traduction communiquée par l'Auteur.

les phénomènes électriques, tant statiques que dynamiques, se laissent expliquer à l'aide d'un seul fluide, qui, selon toutes les probabilités, n'est autre chose que l'éther [1].

---

[1] Nous prenons la liberté d'emprunter au discours par lequel M. le baron F. de Wrede quitta, en 1847, la présidence de l'Académie royale des Sciences, les lignes suivantes sur l'importance de l'éther : « ... On ne peut pas mieux admettre qu'une matière remplissant l'espace infini, et présentant des propriétés aussi particulières et aussi remarquables que celles que nous devons forcément attribuer à l'éther, ait été uniquement destinée par la Providence à la propagation de la lumière, qu'on ne peut supposer que l'air l'ait été exclusivement à celle du son. La densité si faible de l'éther est prouvée par sa résistance totalement inappréciable aux planètes, lesquelles paraissent s'y mouvoir sans obstacle. Les comètes, par contre, qui possèdent elles-mêmes une densité singulièrement minime, et qui, dans certaines parties de leurs orbites, se meuvent avec une vitesse des plus grandes, semblent ressentir une résistance sensible de l'éther. Si ce fait se constate, l'existence de l'éther, comme matière douée d'inertie, se trouve établie par une seconde voie. La rapidité prodigieuse avec laquelle la lumière se propage nous montre, d'autre part, que la matière éthérée doit posséder une élasticité extraordinaire en comparaison de sa densité. De toutes les matières qui se trouvent dans les limites de notre expérience, le fer est la plus élastique, et l'hydrogène, qui est environ quatorze fois plus léger que l'air atmosphérique, la plus légère. Or, si l'on se figure une matière d'une densité égale à celle de l'hydrogène, raréfié autant que cela se peut faire dans une machine pneumatique ordinaire, soit à la pression d'environ 1 millimètre, et dont l'élasticité égalât celle du fer, une matière hypothétique de cette nature propagerait le son ou tout autre mouvement vibratoire avec la vitesse de 8000 myriamètres par seconde. Quelque immense qu'elle soit, cette vitesse ne constitue pourtant qu'un cinquième environ de celle de la lumière, et le module d'élasticité exprimé en mesure de longueur doit par conséquent être environ vingt-cinq fois plus grand chez l'éther que chez la matière hypothétique adoptée ici à titre de comparaison. Si l'on regarde l'éther comme un gaz, et si l'on se figure la possibilité d'un vide dans ce gaz, la vitesse avec laquelle l'éther s'y précipiterait s'élèverait à 64000 myriamètres par seconde, et, jusqu'à quelque infime degré que l'on évalue sa densité, ses effets mécaniques, avec cette vitesse, peuvent devenir singulièrement violents. C'est donc un fait très-probable en lui-même, que l'éther joue un rôle des plus importants dans presque tous les phénomènes naturels. »

Nous nous permettons aussi de citer les paroles suivantes de Lamé à la fin de son célèbre Ouvrage : *Leçons sur la Théorie mathématique de l'élasticité des corps solides;* Paris, 1852 :

« L'existence du fluide éthéré est incontestablement démontrée par la propagation de la lumière dans les espaces planétaires, par l'explication si simple,

Nous admettons l'existence d'une matière subtile, élastique au plus haut degré, répandue dans l'univers entier, et cela non-seulement dans le vide, mais encore dans les parties de l'espace occupées par la matière pondérable. Nous admettons de même que deux molécules d'éther, placées *à distance* l'une de l'autre, se repoussent mutuellement le long de leur ligne de jonction et en raison inverse des carrés des distances. L'éther électrique ressemble donc au plus haut degré à un gaz ordinaire. A l'égard des rapports de l'éther avec le reste de la matière, la seule supposition que nous ayons besoin de faire, c'est que, dans les corps appelés *bons conducteurs électriques*, l'éther qu'ils contiennent, ou du moins une partie de cet éther, se déplace facilement d'un point à l'autre. Nous supposons encore qu'à l'instar de ce qui se passe chez un gaz ordinaire, les molécules de l'éther électrique se meuvent facilement, c'est-à-dire qu'elles peuvent être déplacées par le moindre effort. Si l'éther se trouve dans un corps matériel non conducteur de l'électricité, cette mobilité est arrêtée et dépend de celle des molécules du corps matériel qui contient l'éther. Si le corps matériel non conducteur est un gaz ou

---

si complète, des phénomènes de la diffraction dans la théorie des ondes, et, comme nous l'avons vu, les lois de la double réfraction prouvent avec non moins de certitude que l'éther existe dans tous les milieux diaphanes. Ainsi la matière pondérable n'est pas seule dans l'univers, ses particules nagent en quelque sorte au milieu d'un fluide. Si ce fluide n'est pas la cause unique de tous les faits observables, il doit au moins les modifier, les propager, compliquer leurs lois. Il n'est donc plus possible d'arriver à une explication rationnelle et complète des phénomènes de la nature physique sans faire intervenir cet agent dont la présence est inévitable. On n'en saurait douter, cette intervention, sagement conduite, trouvera le secret ou la véritable cause des effets que l'on attribue au calorique, à l'électricité, au magnétisme, à l'attraction universelle, à la cohésion, aux attractions chimiques; car tous ces êtres mystérieux et incompréhensibles ne sont, au fond, que des hypothèses de coordination, utiles sans doute à notre ignorance actuelle, mais que les progrès de la véritable science finiront par détrôner. »

un liquide à fluidité parfaite, les particules de l'éther conservent leur mobilité, ces dernières se transportant alors avec les particules du gaz ou du liquide. De cette mobilité des molécules de l'éther, il suit forcément que la pression hydrostatique doit être égale dans toutes les directions, comme chez les liquides et les gaz ordinaires. On peut donc appliquer à l'éther le principe d'Archimède, qu'un corps introduit dans un fluide perd une quantité de poids égale au poids du fluide déplacé, quoiqu'il ne soit naturellement pas question ici de la pesanteur, mais de la répulsion entre les molécules d'éther. Un grand jour a été jeté, sur l'application de ce principe à la question qui nous occupe, par quelques-unes des expériences diamagnétiques bien connues de Plücker. Il trouva qu'un corps magnétique doué d'une force magnétique inférieure à celle du liquide dans lequel il était suspendu était repoussé par les pôles de l'aimant, et qu'un corps diamagnétique suspendu dans un liquide magnétique était plus fortement repoussé par les mêmes pôles que s'il se trouvait dans une matière fluide ou gazeuse moins magnétique ([1]).

Une molécule d'éther est en repos du moment où elle est également repoussée de tous les côtés. Un corps matériel ne peut se mouvoir sous l'effet d'une action électrique, si l'éther qu'il contient est également repoussé de tous les côtés. La répulsion est-elle moindre d'un côté que de l'autre, le corps devra, s'il est libre, se mouvoir du côté déterminé par la résultante des forces répulsives. Si l'on veut déterminer le mouvement produit chez un corps B par suite de ce qu'un autre corps A se trouve dans son voisinage, on peut, sans apporter aucune restriction à la solution du problème, considérer A comme fixe et immobile, et B seulement comme libre.

---

([1]) *Poggendorff's Annalen*, t. LXXVII, p. 578.

Il faudra prendre alors en considération les circonstances suivantes :

1° L'action qui s'exerce directement entre l'éther de A et celui de B;

2° L'action sur l'éther de B de tout le milieu environnant, à l'exception de l'éther contenu dans A;

3° L'action de l'éther de A sur l'éther qui, si l'on éloignait B, se trouverait dans l'espace maintenant occupé par B;

4° L'action de tout le milieu environnant, à l'exception de l'espace occupé par A sur l'éther qui, dans le cas où B aurait été éloigné, se trouverait dans l'espace occupé en dernier lieu par B.

On a de la sorte évidemment pris toutes les causes actives en considération. Les deux premiers cas ont rapport à l'effet de toute la masse d'éther environnante sur l'éther de B; les deux derniers expriment par contre le même effet sur l'éther qui se trouverait à la place maintenant occupée par B, si l'on éloignait B. Or, en prenant la somme algébrique des deux premiers cas, et en en retranchant la somme des deux derniers, on obtient, en conformité du principe d'Archimède, l'expression du mouvement créé chez B. Cela devient évident par les applications que nous allons immédiatement en faire.

2. *Les attractions et les répulsions électrostatiques.* — Nous admettons qu'un corps soi-disant chargé d'électricité positive contient plus d'éther qu'à l'état normal, et que la quantité d'éther d'un corps électronégatif est moindre que lorsque l'état électrique est normal. On pourrait peut-être admettre le contraire, mais plusieurs phénomènes électriques semblent indiquer que l'hypothèse précitée est la vraie.

Nommant $a$ la quantité d'éther que les corps A et B contiennent à l'état normal, nous considérerons en premier lieu le cas où tous deux sont positifs, et où A possède l'excès $b$

et B l'excès $b_1$. Si la distance entre ces deux corps est $r$, et qu'elle soit suffisamment grande par rapport au volume de ces corps, la répulsion directe qui existe entre eux peut être exprimée par

$$-\frac{(a+b)(a+b_1)}{r^2}.$$

L'action sur B de tout le milieu environnant, à l'exception de l'espace occupé par A, possède évidemment une résultante égale à la répulsion qui a lieu entre B et l'éther de l'espace occupé par A, et présentant une direction opposée à cette répulsion. Le fait est évident : car, si l'on éloignait A, la résultante de la répulsion opérée sur B par tout le milieu environnant serait égale à zéro. L'action sur B de tout le milieu environnant, à l'exception de l'espace occupé par A, est, par conséquent, la même que si B était attiré par cet espace. On reçoit de la sorte, comme expression de l'action impliquée dans le cas 2° précité

$$+\frac{a(a+b_1)}{r^2},$$

où le signe + désigne que cette action consiste en une attraction le long de la ligne de jonction.

L'action indiquée dans le cas 3° sera évidemment

$$-\frac{(a+b)a}{r^2},$$

et celle de 4°,

$$+\frac{a^2}{r^2}.$$

En retranchant la somme algébrique des deux dernières expressions de la somme algébrique des deux premières, on obtient pour résultat

$$-\frac{bb_1}{r^2}.$$

La répulsion entre deux corps électropositifs est donc

proportionnelle au produit des deux excès, divisé par le carré de la distance.

Nous considérerons maintenant le cas où les deux corps sont électronégatifs, c'est-à-dire où ils possèdent une quantité d'éther inférieure à celle de l'état normal.

L'action directe entre les deux corps (cas 1°) sera donc égale à

$$-\frac{(a-b)(a-b_1)}{r^2};$$

L'action prévue dans le cas 2° $= +\dfrac{a(a-b_1)}{r^2}$;

» 3° $= -\dfrac{(a-b)a}{r^2}$;

» 4° $= +\dfrac{a^2}{r^2}$.

En retranchant de la somme des deux premières expressions la somme des deux dernières, on obtient, pour l'action dans ce cas-ci, l'expression

$$-\frac{bb_1}{r^2}.$$

Ainsi les corps se repoussent mutuellement en proportion du produit des deux déficits et en raison inverse des carrés des distances.

Supposons, en dernier lieu, que A est électropositif et B électronégatif; soit, en outre, $b$ l'excès de A et $b_1$ le déficit de B. Les quatre cas donneront

1° $= -\dfrac{(a+b)(a-b_1)}{r^2}$;

2° $= +\dfrac{a(a-b_1)}{r^2}$;

3° $= -\dfrac{(a+b)a}{r^2}$;

4° $= +\dfrac{a^2}{r^2}$.

On obtiendra de là, par le même procédé qu'auparavant, comme expression de l'attraction entre les deux corps

$$+\frac{bb_1}{r^2}.$$

L'attraction suit donc ici la loi connue.

Supposons maintenant qu'un corps A, avec excès d'éther, agisse sur un autre corps B, originairement à l'état normal et bon conducteur de l'éther. A possédant un excédant d'éther, la répulsion sur chaque molécule d'éther de B sera plus forte sur le côté en face de A que sur tous les autres. Le résultat en devra nécessairement être que l'éther se rassemblera sur le côté de B dont la face n'est pas tournée vers A, et qu'il se présentera de la sorte un déficit sur le côté faisant face à A.

Si, par contre, A présente un déficit d'éther, une molécule quelconque de l'éther de B sera nécessairement plus fortement repoussée, par le milieu environnant, du côté tourné vers A que de tout autre côté. Il se forme donc ici un excès d'éther accompagné d'un déficit du côté opposé.

Il est évident que, dans ces deux cas d'induction, l'attraction doit se produire entre les deux corps, car la distance entre l'excès de l'un et le déficit de l'autre est toujours inférieure à la distance entre les deux déficits et les deux excès.

Il est facile de démontrer que l'excès ou le déficit d'éther dans un corps doit se placer à la surface de ce corps.

Soit un corps A ayant une certaine quantité d'éther $a+b$, dont $b$ est l'excès. Il est évident que l'éther de l'espace environnant et la quantité d'éther $a$ dans A doivent se tenir mutuellement en équilibre. Tout l'éther qui se trouve dans l'espace environnant, réuni à la quantité d'éther $a$ du corps A, ne peut donc exercer aucune action sur une molécule de l'excès $b$. A l'égard de la répartition de l'excès, il en est parfaitement de même que si toute la quantité

d'éther environnante et la quantité $a$ du corps A n'existaient pas. Il faut donc que l'excès se comporte comme s'il existait seul, et dans ce cas il se place à la surface, comme l'a démontré Poisson.

Le fait que le déficit doit également se placer à la surface peut se démontrer de la manière suivante. Supposons d'abord que le corps A contienne la même quantité d'éther qu'à l'état normal. Une molécule quelconque d'éther de A se trouve donc en équilibre, vu que toutes les répulsions s'annulent mutuellement, ou, en d'autres termes, qu'elles ont zéro pour résultante. Il suit de là que la résultante des répulsions de toutes les molécules du milieu environnant doit être égale à la résultante des répulsions des molécules d'éther qui se trouvent dans le corps, et agir dans une direction opposée à cette dernière; mais nous savons, relativement aux molécules d'éther du corps, qu'elles cherchent, par suite de leur répulsion mutuelle, à se placer à sa surface. La résultante de la répulsion de toutes les molécules d'éther du milieu environnant devra donc tendre à repousser les molécules d'éther du corps de la surface aux parties centrales. Supposons maintenant un corps qui présente un déficit d'éther, c'est-à-dire qui en ait une quantité moindre qu'à l'état d'équilibre; la résultante de la répulsion des molécules extérieures aura forcément la prépondérance, et, par conséquent, les molécules d'éther du corps seront poussées de la surface dans l'intérieur. Or, comme le corps contient maintenant une moindre quantité d'éther qu'à l'état neutre, il en devra résulter un déficit à la surface.

On peut s'expliquer d'une manière analogue la condensation de l'éther, quand on charge la bouteille de Leyde ou le plateau de Franklin. Le courant de décharge électrique n'est pas autre chose que le passage de l'éther d'un corps dans un autre [1].

---

[1] Comme on le sait, Franklin déjà essaya d'expliquer les phénomènes

3. *Les phénomènes électrodynamiques.* — Le courant galvanique consiste, selon nous, en ceci, que l'éther élec-

---

électriques connus de son temps par l'admission d'un seul fluide électrique. Il ne put toutefois indiquer la cause de la répulsion entre deux corps électronégatifs, sans attribuer à la matière pondérable des propriétés qu'elle ne possède pas. L'opinion de Franklin et des « unitaires » sur la nature de l'électricité dut pour cette cause céder la place à celle des dualistes qui établirent l'hypothèse des deux fluides admise jusqu'à ce jour. Quelques essais ont été faits dans ces derniers temps en vue d'expliquer les phénomènes électriques comme produits par l'éther ou par un seul fluide. Sans entrer dans un exposé détaillé de ces tentatives plus ou moins heureuses, nous croyons devoir faire observer que, relativement aux propriétés ou aux mouvements de l'éther, elles se fondent sur des prémisses dont la justesse peut être avec raison mise en doute, et qu'en outre les théories auxquelles elles ont abouti sont loin d'avoir le cachet de simplicité qu'elles auraient eu assurément si elles avaient été l'interprétation réelle des faits. La théorie de la lumière présuppose que l'éther qui se trouve dans un corps pondérable varie de densité avec ce corps, et que cette densité reste la même aussi longtemps que le corps ne subit aucune modification. Il faut admettre, par suite, que des espèces différentes de matière pondérable exercent une puissance d'attraction différente sur les molécules d'éther. Un corps matériel condense en lui-même l'éther de la masse d'éther environnante jusqu'à ce que la résultante des effets produits sur une molécule extérieure d'éther par les molécules propres du corps et par l'excès d'éther renfermé dans le corps devienne égale à zéro. Chez un corps ainsi saturé d'éther, la répulsion entre son excès d'éther et une molécule extérieure d'éther est égale à l'attraction entre la même molécule d'éther et les molécules matérielles du corps. Donc on est forcé d'admettre, pour l'explication des phénomènes lumineux, qu'en vertu de l'attraction exercée sur lui par la matière, l'éther présente un degré de densité variant avec les corps; il ne suit pas de là que pour cette cause les corps doivent montrer certaines propriétés électriques. Si, par contre, l'on augmente ou l'on diminue de manière ou d'autre la quantité d'éther que contient le corps dans son état normal, les phénomènes électriques commencent à se montrer. Il n'en résultera toutefois pas, comme suite immédiate, que les corps électrisés doivent faire preuve d'autres propriétés optiques qu'à l'état naturel. La vitesse de propagation de la lumière et par conséquent aussi les longueurs d'onde ne dépendent pas exclusivement de la densité de l'éther, mais du rapport entre l'élasticité et sa densité. Si donc l'élasticité de l'éther augmente ou diminue proportionnellement à sa densité, il ne peut survenir de modification relativement à la vitesse de propagation de la lumière, à la réfraction, etc. Le fait que certaines expériences (*Poggendorff's Annalen*, t. CXXIV, p. 507) ont montré les mêmes propriétés optiques chez les corps électrisés que lorsqu'ils sont à l'état neutre n'infirme donc nullement la thèse que les phénomènes électriques sont produits par l'éther.

trique se transporte d'un point à un autre dans le circuit du courant, et que l'intensité du courant est déterminée par le produit de la densité de l'éther en mouvement et de sa vitesse, ou, en d'autres termes, qu'elle est proportionnelle à la quantité d'éther qui a passé par le circuit dans l'unité de temps. La masse d'éther qui se trouve dans le circuit fermé a la même quantité quand le courant existe que lorsqu'il n'y a pas de courant. Les forces électromotrices, d'où le courant tire son origine, ne peuvent pas créer de l'éther : leur action se restreint à transformer en un mouvement translatoire le mouvement oscillatoire qui existe déjà sous forme de chaleur. Il résulte de là que la chaleur doit disparaître au point du circuit où la force électromotrice se trouve en activité, ce que prouvent au reste les phénomènes de Peltier. La naissance du courant galvanique se simplifie singulièrement de la sorte : les forces électromotrices ne créent rien de nouveau, mais elles transforment simplement une espèce de mouvement en une autre. On peut les comparer à des machines ordinaires, transformant une espèce de mouvement en une autre.

Les nombreuses expériences qui ont été faites pour constater la vitesse de l'électricité dans des fils métalliques n'ont pas donné des résultats concordants, et cela pour des raisons faciles à comprendre. Wheatstone et Faraday ont fait voir le rôle important que joue à cet égard la charge du fil conducteur. Par suite de cette circonstance, un point subséquent du fil conducteur ne peut, à la naissance du courant, recevoir l'électricité que lorsque les parties précédentes du même fil ont été saturées. La vitesse de l'électricité dans un fil conducteur déposé dans la mer et entouré d'une couche isolante doit donc se montrer relativement minime, car le fil enfermé dans la couche isolante et l'eau de mer circulant autour de cette même couche constituent des armatures d'un appareil condensateur capable de condenser une forte quantité d'électricité. La puissance

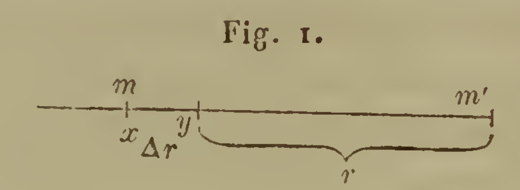
de condensation d'un fil isolé dans l'air est inférieure à celle d'un câble maritime, mais elle dépend à un haut degré de circonstances extérieures, telles que l'humidité de l'air, le mode de suspension, etc. Aussi les expériences indiquent-elles que les fils submergés fournissent la moindre somme de vitesse. Il n'a pu par suite être donné de chiffres déterminés pour la vitesse absolue de propagation de l'électricité, mais toutes les expériences concordent en ceci, qu'elle est singulièrement grande. Un fait sur lequel s'accordent de même toutes les expériences qui ont eu lieu jusqu'ici, c'est que la vitesse de propagation est indépendante de l'intensité du courant. Les expériences faites à cet égard avec un seul fil, et dans des circonstances identiques, doivent donner des résultats certains.

Nous nous servirons, dans la suite de ce travail, d'une thèse qui, à notre connaissance, n'a pas encore été établie comme principe dans l'explication des phénomènes naturels, mais qui ne nous en paraît pas moins posséder une vérité axiomatique. Ce principe, c'est que tout ce qui se passe ou s'effectue dans la nature extérieure exige un certain temps. Ce temps peut être aussi court que l'on voudra, mais il n'est jamais égal à zéro. Le temps et l'espace sont des conditions indispensables à l'existence des phénomènes naturels. C'est une vérité *à priori* constatée par l'expérience à mesure que les méthodes scientifiques pour la mesure du temps et de l'espace se sont perfectionnées. On croyait jadis, par exemple, que la lumière et l'électricité se propageaient instantanément, mais de meilleures méthodes d'observation ont montré que ce n'est nullement le cas. On peut être parfaitement assuré qu'un courant galvanique ne parvient pas à la totalité de sa force dès le commencement, et ne disparaît pas non plus sans qu'il faille un certain temps pour cela, indépendamment des extra-courants qui retardent ces deux phénomènes. Nous devons rejeter comme absurde la thèse suivant laquelle l'action

exercée par un corps matériel sur un autre corps placé à une certaine distance, ou la répulsion exercée par une molécule d'éther sur une autre située à distance, n'exigerait pas un certain temps pour se propager du premier objet au second. Ce temps peut être aussi court que l'on voudra, mais il existe toujours, même s'il échappe à nos observations. Quand une action réciproque commence entre deux corps matériels ou entre deux molécules d'éther, cette action n'atteint pas à un moment mathématique la pleine valeur déterminée par la distance réciproque : elle doit s'accroître de zéro à cette valeur finale et il faut un certain temps pour cela. De même, une action ne peut disparaître ni changer de valeur sans qu'un certain temps soit nécessaire à cet effet. La thèse formulée plus haut : « tout ce qui se passe ou s'effectue dans la nature extérieure exige un certain temps, » peut être, relativement à son importance, comparée à la thèse que l'on peut dire constituer la base de la théorie mécanique de la chaleur, et qui s'exprime par ces mots : « rien ne naît de rien » (*ex nihilo nihil fit*). La thèse établie doit tout particulièrement trouver son application dans le domaine de l'électricité, vu que la grande vitesse de propagation de ce phénomène provoque des modifications rapides dans l'action réciproque que les molécules d'éther exercent l'une sur l'autre. Suivant les déterminations données par MM. Fizeau et Gounelle, l'électricité se propage dans un fil de cuivre avec une vitesse de 180 mètres en un millionième de seconde. Ainsi, dans cette courte fraction de temps, deux molécules d'éther peuvent diminuer ou augmenter de 360 mètres leur distance réciproque, et leur action l'une sur l'autre se modifier en conséquence. La question est maintenant de savoir si cette modification dans l'action réciproque peut s'accomplir avec une vitesse qui corresponde à la variation rapide de la distance. Les phénomènes électrodynamiques fournissent la réponse à cette question.

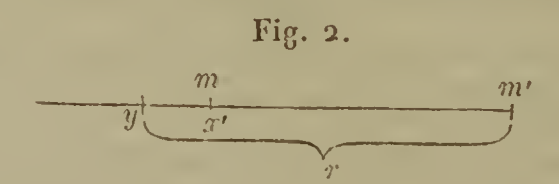
Soient deux molécules d'éther $m$ et $m'$ situées à une distance $r$ l'une de l'autre. Si toutes deux sont en repos, leur répulsion réciproque est $\frac{mm'}{r^2}$. Le cas, par contre, où $m$ se rapproche ou s'éloigne avec une vitesse constante, donne naissance à d'autres rapports. Si $m$ se trouve premièrement au point $x$ (*fig.* 1) de la distance $r + \Delta r$ de

Fig. 1.




$m'$, puis pendant le temps $\Delta t$ se rapproche de $m'$ de la distance $\Delta r$, la répulsion réciproque augmente de $\frac{mm'}{(r + \Delta r)^2}$ à $\frac{mm'}{r^2}$; mais si le rapprochement s'opère avec une vitesse suffisante, la répulsion n'a pas le temps de subir cette augmentation. La répulsion au point $y$ est donc inférieure à celle qui correspond à la distance $r$. Cette diminution est, toutes circonstances égales, une fonction de la vitesse constante $h$. On peut donc exprimer la répulsion au point $y$ par $\frac{mm'}{r^2} f(h)$, où $f(h)$ a une valeur inférieure à 1. Si, par contre, $m$ s'éloigne de $m'$ avec la même vitesse constante $h$, en parcourant pendant le temps $\Delta t$ la distance $y - x' = \Delta r$ (*fig.* 2), la répulsion, au moment où $m$

Fig. 2.




arrive en $y$, doit être supérieure à celle qui correspond à la distance $r$, vu que la répulsion ne peut pas être diminuée avec la vitesse correspondant à l'augmentation de la distance. On peut donc exprimer dans ce cas la répulsion

par $\frac{mm'}{r^2}$ F$(h)$, où F$(h)$ est plus grand que 1. Si dans le premier cas, où la distance entre les molécules est diminuée, la vitesse est considérée comme négative, elle doit être positive dans le second. Relativement à la nature des fonctions $f(h)$ et F$(h)$, on ne sait d'avance rien autre, sinon que la première doit être plus petite et la seconde plus grande que 1, et que toutes deux se rapprochent de 1 quand $h$ diminue. Mais, comme les causes qui retardent ou accélèrent le développement de la répulsion lors du rapprochement doivent avoir le même effet sur sa disparition lors de l'éloignement, il est probable que les formes des deux fonctions sont égales, ou que le développement de la répulsion suit la même loi que sa disparition, et que toutes deux peuvent être exprimées par la même fonction de la vitesse, si l'on prend garde à ce que cette dernière soit négative dans un cas et positive dans l'autre. Nous avons ainsi, pour la répulsion entre deux molécules d'éther, l'expression $\frac{mm'}{r^2}$ F$(-h)$, si ces molécules se rapprochent l'une de l'autre avec une vitesse constante $h$, et l'expression $\frac{mm'}{r^2}$ F$(+h)$, si la distance augmente entre elles, la fonction F étant de telle nature qu'elle devient égale à l'unité pour $h=0$, qu'elle est plus petite que l'unité pour une valeur négative, et plus grande pour une valeur positive de $h$. Ces expressions peuvent s'écrire convenablement sous la forme

$$\frac{mm'}{r^2}\left(1+\varphi(-h)\right) \quad \text{et} \quad \frac{mm'}{r^2}\left(1+\varphi(+h)\right),$$

la fonction $\varphi(h)$ étant telle qu'elle devient $=0$ quand $h=0$, qu'elle a une valeur négative quand $h$ est négatif, et positive quand $h$ est positif.

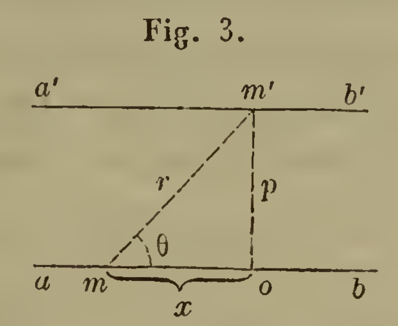
Ce qui vient d'être dit s'applique exclusivement au cas

où la vitesse du rapprochement ou de l'éloignement est constante. Nous supposerons maintenant que $m$ se rapproche de $m'$, et qu'il fait le même chemin $\Delta r$ dans le même temps $\Delta t$ qu'auparavant, mais avec une vitesse *décroissante*, de sorte que cette vitesse est plus grande quand $m$ se trouve plus près de $x$ (*fig.* 1) que lorsqu'il est arrivé à $y$. Quoique $m$ fasse ici le même chemin pendant le même espace de temps, et que, par suite, $\frac{\Delta r}{\Delta t}$ ait la même valeur que dans le premier cas, la répulsion au point $y$ ne peut toutefois plus être la même. La molécule $m$ s'est mue plus rapidement au voisinage de $x$ que plus près de $y$; elle est donc restée plus longtemps aux points où la force de répulsion est plus forte qu'à ceux où elle est plus faible. Le résultat en doit évidemment être que la répulsion au point $y$ sera plus forte que si la vitesse avait été constante. La répulsion déperd donc non-seulement de $\frac{\Delta r}{\Delta t}$, mais encore de $\frac{\Delta^2 r}{\Delta t^2}$. Si maintenant l'on passe à la limite, on trouve de la sorte que la répulsion dépend, non-seulement de la vitesse, mais encore de la variation de la vitesse, c'est-à-dire de $\frac{dh}{dt}$, cette dernière dépendance *augmentant dans le cas en question* la grandeur de la force de répulsion.

Si la molécule $m$ s'éloigne de $m'$ tandis que sa vitesse *augmente*, mais de telle sorte que le chemin fixé $\Delta r$ soit parcouru au temps fixé $\Delta t$, la répulsion dans ce cas-ci, comme dans le précédent, sera plus grande que si la vitesse était constante. Ici, de même, la molécule restera un plus long espace de temps aux points où la force de répulsion est plus grande qu'à ceux où elle est plus petite. Il est donc nécessaire d'ajouter à l'expression représentant la grandeur de la répulsion sous une vitesse constante un terme dépendant de la variation de la vitesse.

La molécule électrique se meut dans sa marche avec une vitesse constante; comme il a été dit plus haut, des variations dans l'intensité du courant n'exercent aucune influence à cet égard. Si donc une molécule se rapproche ou s'éloigne d'une autre qui se trouve sur la ligne droite dans laquelle a lieu le mouvement de la première, il ne peut être question d'une variation dans la vitesse relative. Les circonstances changent, par contre, si l'une des molécules se trouve à côté de la direction de l'autre. Supposons deux molécules, $m$ et $m'$, dont la première est en mouvement sur la ligne $ab$, et l'autre, $m'$, au repos. La distance $r$ entre les molécules est alors égale à $\sqrt{x^2+p^2}$ (*fig.* 3),

Fig. 3.




et leur vitesse relative (c'est-à-dire la vitesse sur la ligne de jonction) $\frac{dr}{dt}=\frac{x}{r}\frac{dx}{dt}$. La vitesse relative diminue donc à mesure que $m$ s'approche du point $o$ où elle est égale à zéro. Quand, par contre, la distance entre les molécules augmente, leur vitesse relative augmente simultanément. Les variations de la vitesse relative s'obtiennent en différentiant la dernière expression, ce qui donne

$$\frac{d^2r}{dt^2}=\frac{dx^2}{rdt^2}-\frac{x^2}{r^3}\frac{dx^2}{dt^2},$$

ou, si l'on introduit le cosinus de l'angle au lieu de $\frac{x}{r}$ et $h$ au lieu de $\frac{dx}{dt}$, on obtient $\frac{d^2r}{dt^2}=\frac{h^2}{r}(1-\cos^2\theta)$. La variation de la vitesse relative est donc proportionnelle au carré de la vitesse de la molécule dans le circuit; elle présente

son maximum au point $o$ (*fig.* 3), et diminue à mesure que la molécule s'en éloigne. Par des remplacements correspondants on obtient, pour l'expression de la vitesse relative, $\frac{dr}{dt} = \cos\theta\, h$.

Si la molécule $m$ se meut avec une vitesse constante sur la ligne $ab$ (*fig.* 3), circonstance dans laquelle sa vitesse relative varie par rapport à la molécule fixe $m'$, la répulsion entre les deux molécules pour une distance déterminée $r$ est, d'après ce qui précède, plus grande que si la vitesse relative était constante. C'est le cas, soit que $m$ s'éloigne, soit qu'il se rapproche du point $o$. A l'expression indiquant la répulsion entre les deux molécules pour le cas où leur vitesse relative est constante, il faut donc ajouter un terme constituant une fonction de la variation de la vitesse. Nous désignerons cette fonction par $\psi\left(\frac{h^2}{r}[1 - \cos^2\theta]\right)$. Ce que nous savons d'avance, relativement à cette fonction $\psi$, c'est qu'elle doit être égale à zéro, quand $\cos\theta = 1$, vu que, dans ce cas, la molécule $m$ se meut sur la ligne de jonction entre $m$ et $m'$, et que, par conséquent, la vitesse relative des deux molécules est constante. Nous savons en outre que la valeur de la fonction $\psi$ *est toujours positive*, soit que la molécule $m$ s'approche ou s'éloigne de $m'$. On peut remarquer, au reste, que la valeur de la fonction peut dépendre, non-seulement de la grandeur de la variation, $\frac{h^2}{r}(1 - \cos^2\theta)$, mais encore de la distance $r$ entre les molécules, et que, par suite, $r$ peut entrer sous le signe de la fonction en même temps que cette même variable entre dans l'expression de la grandeur de la variation.

L'expression complète de la répulsion entre deux molécules d'éther $m$ et $m'$, dont la dernière est fixe et la première, $m$, se meut avec une vitesse constante $h$ sur

une ligne formant l'angle aigu $\theta$ avec leur ligne de jonction, sera donc :

Pour le cas où $m$ se rapproche de $m'$,

$$(1) \quad -\frac{mm'}{r^2}\left\{1+\varphi(-h\cos\theta)+\psi\left[\frac{h^2}{r}(1-\cos^2\theta)\right]\right\}$$

et pour le cas où $m$ s'éloigne de $m'$,

$$(2) \quad -\frac{mm'}{r^2}\left\{1+\varphi(+h\cos\theta)+\psi\left[\frac{h^2}{r}(1-\cos^2\theta)\right]\right\}.$$

Nous allons d'abord appliquer ce qui vient d'être dit au cas où deux molécules $m$ et $m'$ se meuvent avec une vitesse constante et égale dans la même direction sur des lignes parallèles entre elles (*voir fig.* 3).

D'après les principes établis par W. Weber [1], nous admettrons que l'effet de l'action réciproque entre deux molécules d'éther se communique totalement aux circuits dans lesquels ils se meuvent. Les mouvements seuls des circuits peuvent être observés dans l'action réciproque de deux courants, et les formules empiriques établies sur la base des observations se rapportent à ces mouvements. Si, maintenant, l'on veut trouver la variation produite dans la distance entre deux éléments de circuit par l'action réciproque des molécules d'éther, on peut considérer l'un des éléments comme fixe et l'autre seul comme libre. Nous supposons, dans ce cas-ci, que l'élément de circuit dans lequel $m'$ se meut est libre, et que celui qui appartient à $m$ est immobile. Si la molécule $m'$ était seule en mouvement dans toute la masse d'éther, on ne peut, de la même manière que si elle était au repos, admettre que les répulsions exercées sur lui par toute la masse d'éther environnante s'annulent réciproquement ; ces répulsions peuvent au contraire avoir une résultante S qui n'est pas

---

[1] Abhandlungen über *Elektrodynamische Maasbestimmungen*, p. 309.

zéro. La répulsion exercée sur la molécule $m''$ en mouvement par toute la masse d'éther environnante, à l'exception de $m$, doit donc s'obtenir en retranchant de S la répulsion qui a lieu entre $m$ et $m'$, ou, ce qui revient au même, en ajoutant à S la dernière répulsion prise avec le signe contraire. Il s'agit maintenant de trouver le mouvement imprimé à la molécule $m'$, ou plutôt à l'élément du circuit où se meut $m'$, par la mise en mouvement de la molécule $m$.

De même que pour les phénomènes électrostatiques, nous avons à prendre en considération les quatre circonstances suivantes : 1° l'action réciproque directe des deux molécules d'éther ; 2° la différence entre l'action exercée sur $m'$ par *la totalité* de la masse d'éther environnante, quand $m$ est supposé au repos, et l'action exercée sur la même molécule $m'$ par tout l'éther environnant, *à l'exception de m*; 3° l'action de $m$ sur l'espace occupé par $m'$ ; et 4° l'action sur le même espace de toute la quantité d'éther environnant, à l'exception de $m$. La différence énoncée au 2° est évidemment égale à la répulsion, prise avec le signe contraire, entre la molécule $m$ censée immobile et la molécule $m'$ ; et l'action indiquée au 4° est identique à la répulsion, prise avec le signe contraire, entre la molécule $m$ considérée comme immobile et l'espace en question. Si l'on ajoute les actions sur $m'$ prévues dans les deux premiers cas, et si l'on en retranche la somme correspondante des deux derniers, on obtient, en conformité du principe d'Archimède, l'action cherchée sur $m'$ ou sur l'élément de circuit où $m'$ se meut.

Pour saisir plus clairement la justesse du procédé ci-dessus, que l'on pose la question de la manière suivante : ce dont il s'agit, c'est de trouver le mouvement produit chez la molécule $m'$, ou plutôt chez l'élément de circuit où $m'$ se trouve, par la mise en mouvement de la molécule $m$. Or le mouvement cherché chez l'élément de circuit de $m'$

dépend évidemment de la modification amenée dans la répulsion entre $m'$ et $m$, par la circonstance que cette dernière a été mise en mouvement. On obtient donc l'expression du mouvement cherché, en retranchant de la répulsion entre les molécules $m'$ et $m$, quand cette dernière est considérée comme en mouvement, la répulsion entre les mêmes molécules quand on considère la molécule $m$ comme étant au repos. Le reste obtenu de la sorte n'est en réalité rien autre que la somme des deux premiers cas énoncés ci-dessus. On obtient d'une manière analogue les effets de répulsion auxquels se réfèrent les deux derniers cas. Il est maintenant facile de trouver l'expression algébrique de l'action réciproque de deux éléments de courant. Si nous supposons que les deux molécules $m$ et $m'$ se meuvent sur des lignes parallèles dans la même direction, comme, par exemple, vers $b$ et $b'$, leur distance réciproque ne subira aucune modification, vu qu'elles se meuvent avec la même vitesse. Leur action réciproque directe sera de la sorte la même que si elles étaient toutes deux au repos. On a donc, pour l'action qui se réfère au cas 1°,

$$-\frac{mm'}{r^2}.$$

Comme $m'$ s'éloigne de $m$, si cette dernière est considérée au repos, on a, pour le cas 2°,

$$+\frac{mm'}{r^2}\left\{1+\varphi(+h\cos\theta)+\psi\left[\frac{h^2}{r}(1-\cos^2\theta)\right]\right\}.$$

On obtient pour le 3°, où $m$ se rapproche de l'espace occupé par $m'$,

$$-\frac{mm'}{r^2}\left\{1+\varphi(-h\cos\theta)+\psi\left[\frac{h^2}{r}(1-\cos^2\theta)\right]\right\}.$$

On a en dernier lieu, pour le 4°,

$$+\frac{mm'}{r^2}.$$

Si maintenant l'on retranche la somme des deux dernières expressions de la somme des deux premières, on trouve comme résultat définitif

$$(3)\qquad \left\{ \begin{array}{l} +\dfrac{mm'}{r^2}\left\{ \varphi(+h\cos\theta)+\varphi(-h\cos\theta) \right. \\ \qquad \left. +\, 2\psi\left[\dfrac{h^2}{r}(1-\cos^2\theta)\right]\right\}. \end{array} \right.$$

Ce résultat est l'expression théorique de l'influence réciproque de deux éléments de courant qui se meuvent dans la même direction sur des lignes parallèles.

En rendant dans la formule (3) $\cos\theta$ égal à zéro, c'est-à-dire en supposant que la ligne de jonction entre les deux éléments de courant forme un angle droit avec les lignes de direction des courants, la fonction $\varphi$ deviendra, comme on l'a vu déjà, égale à zéro. On aura donc pour ce cas

$$(4)\qquad +\frac{mm'}{r^2}\,2\psi\left(\frac{h^2}{r}\right).$$

Or, d'après ce qui précède, la valeur de la fonction $\psi$ est toujours positive. Il suit de là que, dans cette position, les éléments de courant s'attirent mutuellement, fait déjà démontré par l'expérience.

Nous allons maintenant comparer le résultat théorique avec l'expérience, à l'effet de déterminer les fonctions $\varphi$ et $\psi$.

Ampère a, comme on le sait, déterminé par la voie expérimentale l'action mutuelle de deux éléments de courant, et W. Weber a constaté par des expériences très-exactes la justesse des résultats du physicien français. Pour le cas où les éléments de circuit sont parallèles, $r$ étant leur distance et $\theta$ l'angle formé par l'un d'eux avec leur ligne de jonction, la formule d'Ampère est

$$(5)\qquad +\frac{kii'}{r^2}\left(1-\frac{3}{2}\cos^2\theta\right)ds\,ds',$$

expression dans laquelle $i$ et $i'$ désignent les intensités de deux courants, $ds$ et $ds'$ les deux éléments de circuit et $k$ une constante. Aussi longtemps que cette expression est positive, l'attraction se produit entre les éléments de circuit le long de leur ligne de jonction. Si les deux courants suivent la même direction, et qu'ils aient par conséquent le même signe, les éléments s'attirent mutuellement aussi longtemps que le terme $\frac{3}{2}\cos^2\theta < 1$. S'ils vont, par contre, en sens inverse l'un de l'autre et qu'ils aient, par conséquent, des signes contraires, la répulsion a lieu jusqu'à cette limite. Si, maintenant, $\mu$ et $\mu'$ désignent les quantités d'électricité sur l'unité de longueur des deux circuits, on aura $\mu h = i$ et $\mu' h = i'$, $h$ indiquant la vitesse du courant. Or, $\mu ds$ et $\mu' ds'$ correspondent à ce qui, dans la formule théorique, a été désigné par $m$ et $m'$. La formule d'Ampère peut donc s'écrire sous la forme

$$(6) \qquad + \frac{kmm'h^2}{r^2}\left(1 - \frac{3}{2}\cos^2\theta\right).$$

En rendant $\cos\theta$ égal à zéro, on obtient, par la comparaison avec la formule (4)

$$2\psi\left(\frac{h^2}{r}\right) = kh^2;$$

d'où l'on tire, en remplaçant $h^2$ par $h^2(1 - \cos^2\theta)$,

$$(7) \qquad 2\psi\left[\frac{h^2}{r}(1 - \cos^2\theta)\right] = kh^2(1 - \cos^2\theta).$$

En rendant dans la formule (3) $\cos\theta = 1$, la valeur de la fonction $\psi$ devient égale à zéro. Dans ce cas, les deux éléments de courant sont situés sur une seule et même ligne, fait par lequel leur vitesse relative devient constante et égale à zéro. La formule (3) devient de la sorte

$$(8) \qquad + \frac{mm'}{r^2}[\varphi(+h) + \varphi(-h)].$$

En posant de la même manière $\cos\theta = 1$ dans la formule empirique (6), on obtient, par la comparaison avec la formule (8),

$$\varphi(+h) + \varphi(-h) = -\frac{1}{2} k h^2;$$

d'où, si l'on remplace $h$ par $h\cos\theta$, l'on obtient,

$$(9) \qquad \varphi(+h\cos\theta) + \varphi(-h\cos\theta) = -\frac{1}{2} k h^2 \cos^2\theta.$$

En introduisant maintenant dans la formule théorique (3) les valeurs trouvées de la fonction $\psi$ et de la somme $\varphi(+h\cos\theta) + \varphi(-h\cos\theta)$, on obtient

$$+\frac{k m m' h^2}{r^2}\left(1 - \frac{3}{2}\cos^2\theta\right),$$

formule identique à celle tirée directement des observations.

La formule (9) ci-dessus détermine la somme des deux fonctions $\varphi$. Cette somme est toujours négative. On n'en peut naturellement pas conclure immédiatement la forme de la fonction elle-même, vu qu'un terme pourrait avoir disparu dans l'addition. On sait, d'après ce qui précède, que $\varphi(-h)$ doit toujours être négatif; mais, par contre, $\varphi(+h)$ toujours positif. Cela n'est possible que par un seul moyen, savoir que la fonction $\varphi$ contienne, outre le terme dans lequel entre le carré de la vitesse relative, un second terme où cette vitesse entre à une puissance impaire, et que la valeur de ce dernier terme soit plus grande que celle du premier. Nous supposerons maintenant que cette puissance impaire soit la première, supposition la seule correcte, comme on le verra quand il sera question de deux courants parallèles à direction opposée. Cela nous donne

$$(10) \quad \begin{cases} \varphi(-h\cos\theta) = -ah\cos\theta - \frac{1}{4} k h^2 \cos^2\theta, \\ \varphi(+h\cos\theta) = +ah\cos\theta - \frac{1}{4} k h^2 \cos^2\theta, \end{cases}$$

où $a$ est une constante. On a donc obtenu le même résultat que si l'on s'était figuré la fonction $\varphi$ développée en série suivant les puissances ascendantes de la vitesse relative, et si l'on n'avait conservé que les deux premiers termes de cette série.

Nous passons maintenant au cas où les molécules $m$ et $m'$ se meuvent en direction *opposée* dans des circuits parallèles. Nous supposons que la molécule $m'$ se meut vers le point $a'$, tandis que $m$ s'avance vers le point $b$ (*fig.* 3). Il est évident que la vitesse relative entre $m$ et $m'$ doit être dans ce cas plus grande du double que si l'une des molécules était au repos et si l'autre se mouvait avec la même vitesse $h$ qu'auparavant. Il faudra donc écrire $2h$ à la place de $h$, ce qui s'applique également à la variation de la vitesse. Le fait est parfaitement le même, soit que les molécules se rapprochent ou qu'elles s'éloignent l'une de l'autre. Avec l'emploi des formnles (1), (7) et (10), on obtient de la sorte pour l'action indiquée dans le 1°, c'est-à-dire pour l'action directe entre deux molécules en mouvement,

$$-\frac{mm'}{r^2}\left[1-2ah\cos\theta-\frac{1}{4}\,4kh^2\cos^2\theta+\frac{1}{2}\,4kh^2(1-\cos^2\theta)\right].$$

Pour l'action à laquelle se réfère le 2°, c'est-à-dire la répulsion, prise avec le signe contraire, entre les molécules $m'$ et $m$, dont la première est considérée en mouvement et la seconde à l'état de repos, on obtient

$$+\frac{mm'}{r^2}\left[1-ah\cos\theta-\frac{1}{4}kh^2\cos^2\theta+\frac{1}{2}kh^2(1-\cos^2\theta)\right].$$

On obtient pour l'action prévue 3°

$$-\frac{mm'}{r^2}\left[1-ah\cos\theta-\frac{1}{4}kh^2\cos^2\theta+\frac{1}{2}kh^2(1-\cos^2\theta)\right];$$

et en dernier lieu pour 4°

$$+\frac{mm'}{r^2}.$$

Si, maintenant, l'on retranche la somme des deux derniers numéros de la somme des deux premiers, on obtient, comme expression de l'action que deux éléments de courant exercent l'un sur l'autre quand ils se meuvent en direction opposée dans des circuits parallèles,

$$(11) \qquad -\frac{kmm'h^2}{r^2}\left(1-\frac{3}{2}\cos^2\theta\right);$$

ce qui se trouve en pleine concordance avec la formule empirique d'Ampère.

Ce qui vient d'être dit se rapporte à la supposition que la vitesse $h$ est la même dans les deux circuits. Il est facile, toutefois, de prouver que la démonstration ci-dessus s'applique également au cas où la vitesse est plus grande dans un circuit que dans l'autre. Supposons que la vitesse dans le circuit $a'b'$ (*fig.* 3) est $h'$, et dans le circuit $ab$ égale à $h$; supposons encore que $h' < h$, et que le mouvement dans les deux circuits va dans la même direction, savoir vers $b$ et $b'$. Il est évident que la vitesse relative n'est pas modifiée par la circonstance que la vitesse *absolue* des deux molécules augmente ou diminue d'une quantité égale. Si nous supposons que chacune des molécules $m$ et $m'$ reçoit une vitesse $h'$ dans une direction opposée à la direction précédente, la molécule $m'$ entre en repos, tandis que, par contre, la molécule $m$ continue à se mouvoir dans la même direction qu'auparavant, mais avec la vitesse $h - h'$. Leur vitesse *relative* est par suite, et en vertu de ce qui précède, $(h - h')\cos\theta$. On obtient donc, pour l'action prévue 1°,

$$-\frac{mm'}{r^2}\left[1 - a(h-h')\cos\theta - \frac{1}{4}k(h-h')^2\cos^2\theta \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}k(h-h')^2(1-\cos^2\theta)\right];$$

pour l'action à laquelle se réfère 2°

$$+\frac{mm'}{r^2}\left[1 + ah'\cos\theta - \frac{1}{4}kh'^2\cos^2\theta + \frac{1}{2}kh'^2(1-\cos^2\theta)\right].$$

Le 3° donne

$$-\frac{mm'}{r^2}\left[1 - ah\cos\theta - \frac{1}{4}kh^2\cos^2\theta + \frac{1}{2}kh^2(1-\cos^2\theta)\right],$$

et, en dernier lieu, le 4°

$$\frac{mm'}{r^2}.$$

La soustraction de la somme des deux derniers résultats de la somme des deux premiers donne

$$+\frac{kmm'}{r^2}\left(1-\frac{3}{2}\cos^2\theta\right)hh',$$

ce qui, comme on le voit, concorde avec l'expérience.

Pour le cas où les courants parallèles vont avec une vitesse inégale dans une direction opposée, on obtient d'une façon analogue le même résultat, mais avec le signe *moins*.

Il est facile, à l'aide de ce qui précède, de déduire la formule générale d'Ampère pour l'action mutuelle de deux éléments de courant dont les positions sont indéterminées. Or les formules empiriques données par Ampère comprennent les lois de tous les phénomènes électrodynamiques. Nous venons donc de montrer que ces phénomènes peuvent, tout aussi bien que les électrostatiques, être expliqués par l'admission d'un seul fluide. Notre démonstration s'appuie sur deux principes fondamentaux, savoir : 1° sur le principe d'Archimède, dont l'applicabilité aux phénomènes de cette nature paraît théoriquement incontestable, et a été en outre expérimentalement prouvée par les expériences de Plücker citées au commencement de ce travail; 2° sur la thèse importante et axiomatique à nos yeux, que tout ce qui se passe ou s'effectue dans la nature extérieure exige un certain temps. Nous n'avons, au reste, pas eu besoin d'attribuer au fluide électrique des propriétés contraires à celles qui appartiennent à l'éther de lumière.

La lumière, la chaleur et l'électricité deviennent ainsi

des phénomènes qui se passent dans la même matière. Ces trois groupes principaux de phénomènes naturels ont été mis par là dans la plus étroite relation les uns avec les autres.

Dans la description de quelques phénomènes relatifs à l'électricité, on voit parfois émettre la remarque que ces phénomènes ne peuvent s'expliquer à l'aide d'un seul fluide électrique. Ainsi l'on a prétendu, par exemple, que la simultanéité des deux étincelles extrêmes, dans les expériences bien connues de Wheatstone sur la vitesse de propagation de l'électricité, serait une preuve contre la justesse d'une telle admission. On s'est figuré, à ce qu'il paraît, qu'en admettant l'existence d'une seule matière électrique, il faudra aussi admettre que la *même* quantité d'électricité forme les deux étincelles, de sorte que celle d'entre elles qui se trouve le plus près de l'armature négative de la batterie ne peut se produire que lorsque l'électricité a eu le temps de parcourir les deux fils conducteurs. Il nous est impossible de souscrire à cette manière de voir. L'éther présente, sur l'armature négative de la batterie, une densité *moins grande* que sur le fil conducteur en contact avec cette armature. Sur l'armature positive, par contre, la densité de l'éther est plus grande que sur le fil conducteur partant de cette dernière armature. Lors de la décharge de la batterie, une quantité d'éther passe de l'armature positive sur le fil conducteur en contact avec elle; mais, simultanément, une autre quantité d'éther passe sur l'armature négative du fil conducteur en contact avec cette dernière. Les deux étincelles extrêmes se montrent par suite simultanément.

On a voulu voir de même une preuve de l'existence de deux fluides électriques dans la différence qui se présente entre les figures de Lichtenberg, quand on emploie pour les produire l'électricité positive et l'électricité négative. Mais comme on sait que cette différence disparaît dans le vide,

il semble impossible d'en tirer une conclusion certaine pour l'une ou l'autre opinion. Il en est de même, sans nul doute, de quelques autres phénomènes auxquels on a cru devoir attacher une certaine importance dans la matière en question.

D'un autre côté, plusieurs phénomènes appuient avec certitude l'opinion que la matière constituant la base des phénomènes électriques est simple et indivisible. Nous signalons entre autres le fait étudié par Wiedemann et d'autres physiciens, qu'un liquide à travers lequel passe un courant galvanique est entraîné mécaniquement dans la direction du courant positif. Pour expliquer cette circonstance, il est nécessaire d'admettre que le courant négatif ou ne possède pas du tout cette propriété, ou ne la possède du moins qu'à un moindre degré que le courant positif, tandis que l'on est forcé d'admettre, d'autre part, pour l'explication de plusieurs autres phénomènes, que le courant positif et le courant négatif se comportent d'une manière identique vis-à-vis de la matière. A la circonstance qui vient d'être énoncée se rattache le fait connu que le pôle positif d'un arc voltaïque et la boule positive dans la formation des étincelles sont principalement, sinon presque exclusivement, rongés et détruits. Dans la seconde partie de ce travail, nous donnerons l'explication tant du fait que le pôle négatif n'est pas laissé entièrement intact que des phénomènes étudiés d'une manière si remarquable par M. Quincke [1]. L'idée que l'on s'est faite du mode de propagation du courant positif et du courant négatif en direction inverse dans un conducteur n'est nullement simple, et, par suite, rien moins que naturelle. L'explication de ces phénomènes est infiniment plus facile à comprendre si l'on admet la présence d'un seul fluide électrique. L'existence de l'éther est aussi certaine que celle de l'atmosphère

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXIII, p. 513; 1861.

qui entoure notre globe. Si maintenant il est possible de prouver que les phénomènes électriques peuvent avoir leur source dans cet éther, nous pouvons de même être parfaitement assurés qu'il n'existe pas de fluide électrique spécial; car si, pour produire certains phénomènes, la nature peut se servir d'un seul agent, elle n'en emploiera pas deux.

---

## SECONDE PARTIE.

Dans la première partie de ce travail, nous avons essayé de montrer que les phénomènes tant électrostatiques qu'électrodynamiques peuvent être expliqués à l'aide de l'éther de lumière. La même base de démonstration va nous servir à expliquer quelques-unes des autres propriétés principales du courant galvanique.

4. *Les phénomènes d'induction galvanique.* — Une molécule $m'$ se trouve au repos, si elle est également repoussée de tous les côtés par l'éther qui l'entoure. Supposons maintenant que, par une cause quelconque, l'éther a été comprimé en un point $a$ dans le voisinage de $m'$, la répulsion exercée de ce côté-là sur $m'$ sera nécessairement plus grande que des autres. Par suite, la molécule $m'$, ne pouvant maintenir intact son état d'équilibre, devra chercher à s'éloigner du point $a$. Il en sera de même de toutes les molécules qui se trouvent dans la sphère d'action de l'éther comprimé. La conséquence en sera que l'éther devra se raréfier dans le voisinage de $a$. La masse d'éther qui se trouve à une plus grande distance de $a$, et dont, par suite, la densité n'a pas subi de modification sensible, cherche maintenant à ramener vers ce point l'éther qui se trouve dans le voisinage de $a$. Dès que la raréfaction autour de $a$ est parvenue à une certaine limite, les molécules entrent pour cette raison dans un nouvel état d'équilibre, qu'elles conservent aussi longtemps que continue l'accroissement de densité

en $a$. Si maintenant cet accroissement cesse tout à coup, les molécules autour de $a$ reprennent leur équilibre primitif et parcourent dans ce cas, quoique en sens inverse, le même chemin que lors de l'accroissement de la densité.

Une modification correspondante doit s'opérer dans l'état d'équilibre des molécules environnantes, si l'éther en $a$ subit une raréfaction au lieu d'une compression; mais la direction du mouvement des molécules est inverse, dans ce cas, de ce qu'elle était dans le cas précédent. Elles se rapprochent de $a$ au commencement de la raréfaction et s'en éloignent quand elle cesse. La grandeur du déplacement est la même pour le rapprochement que pour l'éloignement. Il est évident, au reste, que la modification de l'état d'équilibre d'une molécule ou la grandeur de son déplacement ne dépend pas exclusivement de la modification que subit la répulsion de la masse d'éther qui l'entoure jusqu'à une certaine distance, mais qu'elle dépend aussi de la facilité avec laquelle la molécule se meut, ou, en d'autres termes, de la résistance de conductibilité, de même que de l'action des molécules les plus rapprochées. Nous avons admis, dans la première partie de ce travail, que l'action d'une molécule sur une autre varie en raison inverse du carré de la distance Comme nous l'indiquions aussi, cette règle n'est applicable que dans le cas où les molécules se trouvent à une distance suffisante l'une de l'autre. Si les molécules sont en contact, ou qu'elles se trouvent à une distance moléculaire l'une de l'autre, la loi de répulsion sera peut-être différente, circonstance qui n'influe en aucune manière sur la considération actuelle.

Il est évident que les molécules d'éther entourant $a$ devront modifier leurs positions d'équilibre si, par une cause quelconque, la répulsion exercée sur elles par l'éther de $a$ subit une modification sans que cet éther devienne plus dense ou plus rare; or la mise en mouvement de l'éther de $a$ produit une modification de cette nature. Si donc on

met ledit éther en mouvement, les molécules de la masse d'éther environnante devront être déplacées, et elles resteront dans leurs positions nouvelles aussi longtemps que l'éther de *a* continuera son mouvement sans modification. De l'instant où ce mouvement cesse, les molécules retournent à leurs positions d'équilibre originaires.

Telle est, suivant nous, la cause de l'induction galvanique. Quand un courant galvanique commence dans le voisinage d'un circuit fermé, les positions d'équilibre des molécules d'éther sont modifiées non-seulement dans le circuit fermé, mais encore dans le milieu isolant qui l'entoure, et le courant d'induction n'est rien autre que le passage des molécules de la première position d'équilibre à la seconde. Le nouvel état d'équilibre de l'éther dans le circuit fermé n'est pas exclusivement déterminé par l'action directe que le courant inducteur exerce sur lui, mais il l'est aussi par la modification de l'état d'équilibre dans l'éther du milieu environnant et isolant. Dès que cesse le courant inducteur, les molécules d'éther retournent à leur position primitive d'équilibre, et l'on a, par suite, dans le circuit fermé, un courant d'induction égal en intensité, mais opposé dans sa direction à celui du premier cas. Quand on approche ou qu'on éloigne un courant inducteur d'un circuit fermé, l'effet est évidemment le même que lorsqu'un courant commence ou cesse dans un circuit au repos. Quoique l'on n'observe pas de courant d'induction proprement dit dans le milieu isolant, vu que la grande résistance de conductibilité empêche la naissance d'un courant de cette nature, on n'a cependant nullement le droit d'admettre que les molécules d'éther y restent parfaitement à l'état de repos. Leurs positions d'équilibre s'y modifient aussi, puisque l'expérience a démontré qu'aucun corps ne peut être considéré comme absolument non conducteur.

Si deux molécules d'éther $m$ et $m'$ sont au repos et se trouvent à la distance $r$ l'une de l'autre, leur répulsion

réciproque est, d'après ce qui a été dit précédemment, $-\frac{mm'}{r^2}$. Pour l'unité de mesure des masses d'éther, nous avons évidemment pris ici la masse d'éther capable de donner à une autre masse d'éther d'égale grandeur l'accélération 1 dans le temps 1, la distance entre les masses étant 1. Si, par contre, $m'$ est seul au repos tandis que $m$ se meut avec la vitesse constante $h$ dans une direction formant l'angle $\theta$ avec la ligne de jonction entre ces deux molécules, on a, pour le cas où $m$ se rapproche de $m'$, cas dans lequel on désigne l'angle aigu par $\theta$, comme expression de la répulsion, d'après l'équation (1) de la première partie de ce travail,

$$-\frac{mm'}{r^2}\left\{1+\varphi(-h\cos\theta)+\psi\left[\frac{h^2}{r}(1-\cos^2\theta)\right]\right\}.$$

Pour le cas où $m$ s'éloigne de $m'$, et en désignant l'angle obtus par $\theta$, on obtient la même formule, à la seule différence près que $h\cos\theta$ (qui est égal à la projection de la vitesse le long de la ligne de jonction) présente alors un signe contraire.

Suivant les équations (7) et (10) on a

$$\psi\left[\frac{h^2}{r}(1-\cos^2\theta)\right]=\frac{k}{2}h^2(1-\cos^2\theta),$$

et

$$\varphi(-h\cos\theta)=-ah\cos\theta-\frac{k}{4}h^2\cos^2\theta.$$

En faisant entrer ces valeurs des fonctions $\psi$ et $\varphi$ dans l'expression ci-dessus de la répulsion entre deux molécules dont l'une seule est en mouvement, on obtient

$$(12)\qquad -\frac{mm'}{r^2}\left[1-ah\cos\theta+\frac{k}{2}h^2\left((1-\frac{3}{2}\cos^2\theta\right)\right].$$

Si $m$ s'éloigne de $m'$, l'angle $\theta$ est obtus, et le second terme devient positif.

La formule (12) exprime la répulsion directe entre $m$ et $m'$, la première étant en mouvement et la seconde au repos. Or la molécule $m'$ est aussi repoussée par tout le reste de la masse d'éther qui l'entoure. Au premier instant, avant que les molécules aient pu modifier leurs positions d'équilibre, la résultante de la répulsion exercée sur $m'$ par tout le reste de la masse d'éther environnante sera égale à la répulsion entre $m$ considéré au repos et $m'$, mais aura une direction opposée à cette répulsion. Cela ressort avec évidence du fait que la résultante des répulsions exercées sur $m'$ par *toute* la masse d'éther environnante était égale à zéro quand la molécule $m$ se trouvait encore au repos. On obtient donc la somme des forces qui, au *premier* moment où $m$ s'est mis en mouvement, agissent sur la molécule $m'$, si l'on retranche de la répulsion exprimée par la formule (12) la répulsion entre $m$ et $m'$, quand la première est censée au repos. Il suit donc de là qu'au *premier* instant la molécule $m'$ est repoussée le long de la ligne de jonction entre $m$ et $m'$ avec une force qui s'exprime par

$$(13)\qquad + \frac{mm'}{r^2}\left[ah\cos\theta - \frac{k}{2}h^2\left(1 - \frac{3}{2}\cos^2\theta\right)\right].$$

Si cette expression est négative, la molécule $m'$ cherche à s'éloigner de $m$ dans la direction de leur ligne de jonction; si, au contraire, elle est positive, un rapprochement s'opère le long de la même ligne. Si $m$ s'éloigne de $m'$, l'angle $\theta$ est plus grand qu'un angle droit, et, par suite, le premier terme est négatif; si, par contre, un rapprochement a lieu, le même terme est positif.

Si maintenant $\mu$ désigne la quantité d'éther en mouvement sur l'unité de longueur du conducteur dans lequel se meut $m$, et que $ds$ soit l'élément de ce conducteur, $m$ sera égal à $\mu ds$. Or $\mu h$ est égal à l'intensité $i$ du courant. On peut remplacer d'une manière analogue $m'$ par $\mu' ds'$. On

obtient de la sorte, au lieu de la formule (13),

$$(14) \qquad + \frac{i_{\mu'}}{r^2}\left[a\cos\theta - \frac{k}{2}h\left(1 - \frac{3}{2}\cos^2\theta\right)\right]ds\,ds'.$$

La formule (14) est l'expression de la force avec laquelle un élément du courant inducteur, dont l'intensité est $i$, cherche *au premier instant* à mouvoir la quantité d'éther $\mu' ds'$ dans le circuit induit le long de la ligne de jonction entre les deux éléments. C'est là la valeur maxima de cette force; dès le premier moment, elle diminue toujours de plus en plus, jusqu'à ce qu'enfin elle devienne égale à zéro, quand les molécules ont atteint leurs nouvelles positions d'équilibre.

La formule (14) peut se diviser en deux parties, savoir

$$+ \frac{i_{\mu'}a}{r^2}\cos\theta\,ds\,ds', \quad \text{et} \quad \frac{k}{2r^2}\,i_{\mu'}h\left(1 - \frac{3}{2}\cos^2\theta\right)ds\,ds'.$$

Si, dans la seconde partie, l'on désigne par $i'$ l'intensité de courant indiquée par $\mu' h$, cette partie de la formule devient $-\frac{kii'}{2r^2}\left(1 - \frac{3}{2}\cos^2\theta\right)ds\,ds'$. Or cette expression indique la moitié de la répulsion électrodynamique entre deux éléments de circuit $ds\,ds'$, quand ils sont parallèles et respectivement parcourus par les courants $i$ et $i'$.

Nous avons admis, dans la déduction théorique des formules électrodynamiques, que la répulsion entre les molécules d'éther se communique sans diminution aux éléments mêmes de circuit dans lesquels ils se meuvent. Cette hypothèse ne se rapporte naturellement qu'à la partie de la force de répulsion entre les molécules qui reste dans les formules électrodynamiques, et non à la partie qui disparaît (d'elle-même) dans la formation de ces formules. L'hypothèse précitée se rapportait, par conséquent, aux termes de l'expression de la répulsion qui sont multipliés par $k$ et non à celui qui contient la constante $a$. Relativement à la force répul-

sive exprimée par ce terme, on n'a ni le droit ni le besoin de faire une semblable hypothèse, le terme en question n'apparaissant pas dans les formules électrodynamiques. Si, par contre, on maintient cette hypothèse pour les termes multipliés par $k$ dans l'expression de la répulsion entre deux molécules d'éther, la déduction théorique donne un résultat présentant une parfaite concordance avec la formule empirique d'Ampère.

Mais, pour que la partie en question de la force répulsive se communique totalement aux éléments de circuit dans lesquels se meuvent les molécules, cela présuppose nécessairement que cette partie de la répulsion ne peut communiquer aucun mouvement propre aux molécules elles-mêmes dans leurs circuits respectifs ; car, si c'était le cas, une partie de la répulsion serait dépensée à engendrer ce mouvement et à produire la chaleur résultant de la résistance qu'oppose le circuit à ce même mouvement. La totalité de la répulsion ne pourrait donc, dans ce cas, passer aux éléments de circuit. Il serait toutefois possible que les molécules d'éther subissent un mouvement minime par suite de la répulsion mentionnée, mais que ce mouvement fût trop faible pour permettre d'observer, dans les phénomènes électrodynamiques, une différence entre la théorie et l'expérience. Quoi qu'il en soit à cet égard, nous obtenons, comme une conséquence nécessaire de l'hypothèse que nous avons faite dans la déduction des phénomènes électrodynamiques, que les termes de la formule (14), qui sont multipliés par la constante $k$, n'exercent qu'une influence tout à fait insignifiante sur le déplacement des particules d'éther dans le circuit induit, et que, par conséquent, leur importance pour l'induction est singulièrement minime.

Mais, pour que ce soit le cas, il faut évidemment que $kh$ ou la vitesse de l'éther dans le circuit inducteur, multipliée par la constante $k$, possède une valeur numérique

très-faible. Pour ce qui concerne la vitesse $h$, les expériences faites à son égard n'ont pas, comme nous l'avons vu, conduit à un résultat concordant. Fizeau et Gounelle trouvèrent que la vitesse s'élevait dans un fil de cuivre à 180 millions, et dans un fil de fer à 100 millions de mètres par seconde. Walker a évalué la vitesse dans un fil de fer à 30 millions seulement, et Gould à moins de 26 millions dans un fil du même métal. Les expériences faites sur un fil télégraphique de cuivre entre Greenwich et Edimbourg donnèrent une vitesse d'un peu plus de 12 millions de mètres par seconde, et l'on n'obtint que 4 millions $\frac{1}{3}$ sur la ligne télégraphique qui relie Greenwich à Bruxelles. La faible vitesse sur cette dernière ligne, qui était également de cuivre, peut s'expliquer en partie par le fait qu'une forte longueur de ce fil était sous l'eau. Il faut remarquer en outre que, par suite de la manière dont les expériences avaient été faites, les chiffres cités expriment la vitesse avec laquelle la première quantité d'éther se propage, au commencement du courant, d'un pôle à l'autre de la pile. On n'a pas encore déterminé par des expériences le rapport de cette vitesse à celle qui a lieu quand le courant continue avec une intensité constante. A l'égard de la vitesse de l'éther dans un fil de métal sous l'empire des circonstances qui accompagnent une expérience d'induction ordinaire, nous ne savons à peu près rien de plus, sinon qu'elle est très-grande.

Quant à la constante $k$, laquelle n'est rien autre que la constante entrant comme facteur dans la formule d'Ampère pour les phénomènes électrodynamiques, la valeur de cette constante a été déterminée expérimentalement par W. Weber et Kohlrausch (1). Si l'on conserve l'unité de mesure donnée plus haut pour la mesure de l'éther, on a, d'après l'expérience de ces deux savants, et en chiffres

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. XC, p. 10.

ronds,

$$\frac{1}{\sqrt{k}} = 440 \text{ millions de mètres par seconde.}$$

En admettant maintenant pour la vitesse $h$ une valeur placée dans les limites des résultats des expériences précitées, on obtient une valeur très-petite pour le produit $kh$. Or la constante $a$ du premier terme de la formule (14) doit avoir aussi une valeur numérique minime. Il ressort évidemment, des considérations théoriques exposées dans ces pages, que le produit $ah$ doit être inférieur à 1. Si maintenant nous admettons, par exemple, que la valeur de $h$, trouvée par Walker, soit 30 millions de mètres par seconde, la valeur de $a$ sera $< \frac{1}{30\,000\,000}$. Le produit $\frac{kh}{2}$ sera égal, dans cette supposition, à $\frac{1}{12\,900\,000\,000}$, et, par suite, $a$ pourra être 400 fois plus grand que $\frac{kh}{2}$. On voit par là que, loin de le contredire, l'expérience confirme bien plutôt le résultat auquel on est arrivé par la voie théorique, savoir que les termes de la formule (14), multipliés par $\frac{kh}{2}$, peuvent être négligés en comparaison du premier. Des expériences pourront seules décider si cela est permis dans la réalité.

L'action sur l'éther de l'élément de circuit $ds'$, exprimée par la formule (14), s'exerce le long de la ligne de jonction entre $ds$ et $ds'$; mais, comme l'éther de l'élément $ds'$ ne peut se mouvoir que le long de cet élément, on doit, pour avoir la mesure du mouvement produit chez l'éther de $ds'$, multiplier cette expression par le cosinus de l'angle que forme avec l'élément de circuit la direction de la force agissante. Si l'on nomme cet angle $\theta'$, il faudra donc multiplier par $\cos\theta'$. On entend par force électromotrice de

l'induction la force *accélératrice* exercée par le fil inducteur sur l'éther contenu dans l'unité de longueur du fil induit. Cette force accélératrice s'obtient en divisant l'expression (14) par $\mu'$. On reçoit ainsi, comme expression de l'induction d'un élément de courant sur un élément du circuit induit, pendant le premier instant,

$$(15) \qquad + \frac{i}{r^2}\left[a\cos\theta - \frac{kh}{2}\left(1 - \frac{3}{2}\cos^2\theta\right)\right]\cos\theta'\, ds\, ds'.$$

Le circuit induit doit toujours être fermé pour qu'un courant d'induction soit possible. Par suite, dans l'intégration de la formule (15) par rapport à $ds'$, le terme indépendant de $\cos\theta$, savoir $\frac{khi}{2r^2}\cos\theta'\, ds\, ds'$, disparaît toujours, quelle que soit la forme du circuit induit, pourvu que ce circuit soit fermé. C'est ce qu'il est facile de constater par le raisonnement suivant. Figurons-nous, avec l'élément $ds$ pour centre, deux surfaces sphériques, l'une ayant le rayon $r$ et l'autre le rayon $r + dr$. Si maintenant une partie du circuit induit se trouve sur l'une ou l'autre de ces surfaces concentriques, le terme précité devra évidemment disparaître pour cette partie du circuit. Partout dans ce cas $\cos\theta$ est égal à zéro, vu que le rayon d'une sphère forme toujours un angle droit avec les lignes tirées du point terminal du rayon sur la surface de la sphère. Les éléments du circuit induit qui tombent entre les deux surfaces concentriques doivent toujours être en nombre pair, vu que le circuit est fermé. Si donc on se figure un courant dans le circuit induit, ce courant passera tout aussi souvent de la surface extérieure à la surface intérieure que de cette dernière à la première. Le cosinus de l'angle $\theta'$, que forme, avec le rayon correspondant, l'un quelconque des éléments inclus entre les surfaces, est égal à $\frac{dr}{ds'}$, et le nombre de ces cosinus portant

un signe positif est égal à celui des cosinus avec signe négatif. Il suit de là que, pour tous les éléments qui tombent entre les deux surfaces, la somme de

$$\frac{kih}{2r^4}\,ds\,\frac{dr}{ds'}\,ds'$$

doit être égale à zéro. Or, comme cela est vrai pour une valeur quelconque de $r$, cela doit être vrai de même pour le circuit entier. On peut donc, au lieu de la formule (15), employer dans l'intégration la formule

$$(16)\qquad +\frac{i}{r^2}\left(a\cos\theta+\frac{3}{4}kh\cos^2\theta\right)\cos\theta'\,ds\,ds'.$$

Or cette formule n'exprime que l'induction du premier instant, avant que les molécules tant du fil que du milieu environnant aient pu quitter leurs positions primitives d'équilibre; mais l'induction continue jusqu'à ce que les nouvelles positions d'équilibre aient été atteintes, terme auquel la force d'induction devient zéro. La force d'induction subit une diminution continue du commencement à la fin du temps d'induction et la formule (15) n'en donne que la valeur maxima pendant le premier moment. Le résultat en doit être qu'au commencement de leur existence les courants d'induction, se montrent très-forts et diminuent ensuite d'intensité, fait que l'expérience a constaté (1). Si maintenant on veut calculer la grandeur d'un courant d'induction dans des circonstances données, on doit prendre en considération non-seulement la valeur maxima de l'induction au premier moment $\Delta t$, mais encore la somme de toutes les inductions pendant la totalité du temps d'induction. Si, pour être plus bref, nous désignons la valeur maxima de l'induction exercée

(1) Voyez Lemström, *K. Vet.-Akademiens Handl. ny följd.* (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, nouvelle série, t. V, p. 8, 1869.) Blaserna, *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche*, vol VI, Palermo, 1870.

par un élément de courant sur un élément du circuit induit, par $\Delta t A r$ quand la distance entre les éléments est $r$, nous pouvons exprimer l'induction qui a lieu pendant l'instant qui suit immédiatement par $\Delta t p A r$, quand $p$ est plus petit que l'unité. La somme de toutes les inductions sera de la sorte

$$\Delta t(1 + p + p_1 + p_{11} + . + o) A r,$$

où chaque terme consécutif de la série est plus petit que le précédent. Cela peut se rendre plus brièvement par $\Delta t F A r$, où F désigne la somme de la série. Pour un autre élément du courant induit dont la distance à l'élément inducteur est $r_1$, on obtient de la même manière $\Delta t F_1 A r_1$. Si maintenant F était toujours égal à $F_1$, c'est-à-dire si la somme de la série était constante, quelques variations que fussent amenées à subir la force de courant $i$ et la distance $r$ entre les éléments, la somme des inductions deviendrait proportionnelle à la valeur maxima, et l'on pourrait dès lors calculer, en conservant la formule (16), la grandeur relative du courant d'induction. Le fait que F est indépendant de $i$ ne peut être l'objet d'aucun doute, mais l'on n'en peut dire de même relativement à $r$. La force d'induction à un moment donné sur la masse d'éther $\mu' ds'$ du circuit induit est proportionnelle à la différence entre la répulsion exercée sur $\mu' ds'$ par l'élément de courant inducteur (dans lequel la masse d'éther $\mu ds$ se meut avec la vitesse $h$) et la répulsion sur la même masse de toute la masse d'éther restante. La première de ces répulsions diminue, comme cela résulte clairement de ce qui précède, en raison inverse du carré de la distance entre les éléments $ds$ et $ds'$. Or, si c'était aussi le cas de la dernière, c'est-à-dire de la répulsion exercée sur $\mu' ds'$ par tout le reste de la masse d'éther, F serait évidemment indépendant de $r$; car on pourrait, dans ce cas, exprimer, pour un

moment donné, par $\frac{a}{r^2}$ la répulsion provenant de l'élément $ds$ du courant inducteur, et celle de toute la masse d'éther restante par $\frac{b}{r^2}$, expressions dans lesquelles $a$ et $b$ seraient des constantes. La force d'induction pour ce moment-là deviendrait alors $\frac{1}{r^2}(a-b)$, ce qui peut s'écrire $p\,\mathrm{A}r$, $p$ étant une constante. Aussi longtemps que les molécules d'éther se trouvent dans leurs positions normales primitives d'équilibre, la répulsion exercée sur $\mu' ds'$ par toute la masse d'éther environnante, à l'exception de $\mu\, ds$, est égale à $+\frac{\mu\mu' \, ds\, ds'}{r^2}$, et diminue donc effectivement en raison inverse du carré de la distance. Mais ce ne peut plus être le cas après que les molécules se sont déplacées et que la masse d'éther autour de $\mu' ds'$ a subi de la sorte une autre répartition qu'à l'état normal ; car la répulsion exercée sur $\mu' ds'$ par l'éther environnant n'est naturellement pas indépendante de la répartition de l'éther. F doit donc nécessairement dépendre de $r$, et nous écrirons dès lors $\mathrm{F}(r)$ au lieu de F.

Nous avons donc obtenu la formule suivante pour l'expression de la grandeur du courant d'induction :

$$(17)\qquad +\frac{i\,\mathrm{F}(r)}{r^2}\left(a\cos\theta+\frac{3}{4}\,kh\cos^2\theta\right)\cos\theta'\,ds\,ds',$$

ou, si l'on néglige le dernier terme,

$$(18)\qquad +\frac{ai\,\mathrm{F}(r)}{r^2}\cos\theta\cos\theta'\,ds\,ds'.$$

Nous admettons maintenant que le courant inducteur est fermé, et que la forme en est telle, qu'il peut être divisé par un plan en deux moitiés symétriques. Chaque élément $a$ de l'un des côtés du plan a dès lors un élément $a'$ symétriquement correspondant de l'autre côté. Nous

admettons en outre que le circuit induit est fermé et symétrique autour du *même* plan. A chaque élément $b$ du premier côté du plan répond ainsi un élément symétrique $b'$ de l'autre côté. Il suit de là que la distance entre $a$ et $b'$ doit être aussi grande qu'entre $a'$ et $b$, que le cosinus de l'angle entre l'élément $a$ et la ligne de jonction $ab'$ doit être aussi grand que le cosinus entre $a'$ et $a'b$, mais que ces cosinus doivent avoir des signes opposés, vu que la direction des éléments des deux côtés du plan est déterminée par la direction d'un courant que l'on se représente traverser le circuit. De la même manière, les cosinus des angles formés par les lignes de jonction précitées et les éléments $b$ et $b'$ du circuit induit seront d'égale grandeur, mais auront des signes contraires. Ainsi, dans l'induction de l'élément $a$ sur $b'$ et de $a'$ sur $b$, les deux cosinus $\theta$ seront entre eux d'égale grandeur, mais ils auront des signes contraires, ce qui est de même le cas des deux cosinus $\theta'$. Il en résulte que la partie de l'induction correspondant au terme de la formule (17) dans lequel entre $\cos^2\theta$ sera égale à zéro pour ces deux éléments symétriques réunis. Il en sera de même de tous les autres éléments symétriques quelconques. Si les deux circuits, tant l'inducteur que l'induit, sont coupés chacun symétriquement par un seul et même plan, l'intégrale du terme dans lequel entre $\cos^2\theta$ sera conséquemment égale à zéro. Dans ce cas, les intégrales des formules (17) et (18) seront donc parfaitement égales.

Nous allons maintenant comparer le résultat théorique avec les résultats de l'expérience.

Nous supposons que le circuit tant du courant inducteur que du courant induit est circulaire, que le rayon du premier est R et celui du second $R_1$, que les plans des deux cercles sont parallèles, et que la ligne unissant les deux centres forme un angle droit avec ces plans. Dans ce cas, les deux circuits sont symétriquement placés autour

du même plan, et la formule d'induction (18) est dès lors applicable. Si nous nous figurons alors le cercle inducteur placé dans le plan des $xy$ d'un système de coordonnées rectangulaires, dont l'origine est au centre du cercle, le cercle induit se trouve à une certaine distance $z$ de ce plan. La distance $r$ d'un élément $ds$, dont les coordonnées sont $x = 0$ et $y = -R$, élément situé dans le cercle inducteur, à un élément $ds'$, avec les coordonnées $x_1$, $y_1$, $z_1$, situé dans le cercle induit, est alors égale à

$$+\sqrt{x_1^2 + (y_1 + R)^2 + z_1^2},$$

ou, ce qui revient au même, à

$$+\sqrt{R_1^2 + R^2 + 2Ry + z_1^2}.$$

La tangente de l'élément $ds$ est parallèle à l'axe des $x$, et si l'on admet que le courant inducteur passe dans la direction positive de l'axe des $x$, $\cos\theta = \frac{x_1}{r}$; il change par conséquent de signe avec $x_1$. Si l'élément $ds'$ du courant induit est compté du côté opposé à la direction du courant inducteur, $\cos\theta'$ sera égal à $\frac{x_1 R}{r R_1}$, qui change aussi, par conséquent, de signe avec $x_1$. Si l'on introduit dans la formule d'induction (18) ces valeurs de $r$, de $\cos\theta$ et de $\cos\theta'$, on obtient

$$+\frac{ai\,R\,F(r)\,x_1^2}{R_1\,r^4}\,ds\,ds'.$$

Il résulte de là que l'induction de l'élément $ds$ est égale dans les deux moitiés en lesquelles le circuit induit est partagé par le plan des $yz$, que les courants induits vont du même côté et en direction inverse du courant inducteur.

Mais il est évident que chaque élément du cercle inducteur a la même action inductrice que l'élément $ds$ con-

sidéré ci-dessus. L'induction totale du cercle inducteur sur un élément du circuit induit sera donc

$$+\frac{2\pi R^2 ai F(r) x_1^2}{R_1 r^4} ds';$$

or $ds' = \frac{R_1 dy_1}{\sqrt{R_1^2 - y_1}}$, et $x_1^2 = R_1^2 = y_1^2$. Si l'on introduit tant ces valeurs que celle de $r$, et si, après avoir pris l'intégrale entre les limites $y_1 = + R$ et $y_1 = - R_1$, on multiplie cette dernière par 2, on obtient, comme expression de l'induction totale, après avoir remplacé $y_1$ par $R_1 u$ et, par conséquent, $dy_1$ par $R_1\, du$,

$$(19)\quad +4\pi R^2 R_1^2 ai \int_{u=-1}^{u=+1} \frac{F(r)\sqrt{1-u^2}\,du}{(R_1^2 + R^2 + 2RR_1 u + z_1^2)^2}.$$

Felici a démontré expérimentalement le principe suivant. Soient deux circuits de courant circulaires A et B, d'un rayon égal R, parallèles, placés à la distance $z$ l'un de l'autre, de telle sorte que la ligne unissant leurs centres forme un angle droit avec ces plans; deux autres circuits circulaires de courant C et D, ayant tous deux un rayon égal à $R_1$, sont placés de la même manière, mais à une distance $z_1$ l'un de l'autre, telle que $\frac{z}{R} = \frac{R_1}{z_1}$; si maintenant on fait passer par chacun des cercles A et C un courant inducteur d'une intensité égale, les courants induits de B et de D seront entre eux comme le rayon R est au rayon $R_1$.

On peut, à l'aide de ce principe, déterminer la fonction $F(r)$. Si, dans la formule intégrale ci-dessus, on rend $R = R_1$ et $F(r) = br = b\sqrt{2R^2 + 2R^2 u + z^2}$, où $b$ est une constante, on obtient

$$+4\pi abiR \int_{u=-1}^{u=+1} \frac{\sqrt{1-u^2}\,du}{\left(2 + 2u + \frac{z^2}{R^2}\right)^{\frac{3}{2}}}.$$

Comme ce qui se trouve sous le signe d'intégration est indépendant de R, si $\frac{z}{R}$ reste constant, le courant d'induction sera proportionnel à R, en conformité avec les expériences de Felici.

Au lieu de la formule (18) on obtient de la sorte, comme expression de l'induction entre deux éléments,

$$(20) \qquad + \frac{abi}{r} \cos\theta \cos\theta' \, ds \, ds'.$$

Afin de constater si les résultats théoriques obtenus par la formule (19), après la détermination de la fonction $F(r)$ de la manière indiquée ci-dessus, concordent avec l'expérience, M. le docteur Sundell, professeur agrégé de l'Université de Helsingfors, s'est livré à un grand nombre d'expériences au laboratoire de physique de l'Académie royale des Sciences de Stockholm. Une enquête de cette nature était nécessaire pour arriver à contrôler d'une manière rigoureuse les résultats théoriques obtenus, car on n'avait auparavant qu'un nombre très-restreint d'expériences pratiques applicables au but que nous poursuivons ici. Nous prenons la liberté de communiquer une série de ces expériences, en renvoyant le lecteur, pour plus de détails, au travail même de M. Sundell (1).

Le rayon R de la bobine d'induction était égal à $21^c,07$, le rayon $R_1$ de la bobine induite à $7^c,01$. La distance entre les plans des deux cercles est indiquée en centimètres sous la lettre $z$.

---

(1) *OEfversigt af Vet. Ak. Förh.* (*Bulletin de l'Académie des Sciences*, février 1872.)

*Déviation du magnétomètre.*

| $z$ | Observée. | Calculée. | Différence. |
|---|---|---|---|
| 1,5 | 176,0 | 176,7 | +0,7 |
| 10 | 127,4 | 128,3 | +0,9 |
| 15 | 93,3 | 93,4 | +0,1 |
| 20 | 66,1 | 66,0 | −0,1 |
| 25 | 46,8 | 46,6 | −0,2 |
| 30 | 33,8 | 33,3 | −0,5 |
| 40 | 17,9 | 18,1 | +0,2 |

La concordance entre les calculs, d'une part, et les expériences de M. Sundell, de l'autre, est pleinement satisfaisante à tous égards.

Si le cercle inducteur se trouve dans le plan des $xy$ avec le centre à l'origine, et le cercle induit dans le plan des $yz$, mais de telle sorte qu'il n'ait son centre ni sur l'axe des $z$ ni sur l'axe des $y$, l'intégration fait disparaître le terme de la formule d'induction (17) dans lequel entre $\cos\theta$, tandis que l'autre terme, qui contient $\cos^2\theta$ est le seul qui reste. Un arrangement pareil des circuits d'induction est par conséquent convenable pour rechercher si ce terme a ou n'a pas une puissance d'induction appréciable. M. Sundell a fait, au moyen de ce procédé, des expériences qui n'ont pas donné de résultats certains appréciables, ce qui corrobore de même la déduction théorique exposée ci-dessus.

La loi vraie de l'induction entre deux éléments est donc exprimée par la formule (20) donnée plus haut.

En vertu des bases sur lesquelles reposent les recherches théoriques auxquelles nous venons de nous livrer, il est évident que la formule en question s'applique aussi au cas où l'induction a lieu avec une intensité constante du courant et résulte de ce que la distance entre l'élément inducteur $ds$ et l'élément induit $ds'$ diminue depuis l'infini jusqu'à $r$.

5. *Répartition de l'éther libre au repos sur le fil conducteur entre les deux pôles d'une pile.* — Quand un fil conducteur doué d'une résistance considérable relie les pôles d'une batterie galvanique, il se produit, comme on le sait, de l'électricité libre à la surface du fil. L'électricité positive du fil présente son maximum de tension au voisinage du pôle positif. A mesure que l'on s'en éloigne, l'électricité positive diminue, et si dans toute sa longueur le fil présente la même résistance de conductibilité, il existe au milieu de cette longueur un point indifférent, passé lequel la seconde moitié du fil se montre négativement électrique avec une tension croissante vers le pôle négatif. Quand la résistance du fil est plus grande vers une extrémité que vers l'autre, le point indifférent est plus près du côté de la plus grande résistance. La différence entre les tensions électriques à deux points du fil, divisée par leur résistance réduite de conductibilité, est partout constante. Cette position d'équilibre de l'électricité libre paraît difficile à expliquer, car il semble que l'électricité négative et l'électricité positive devraient franchir le point indifférent pour se réunir. On n'a pas non plus donné jusqu'ici à cet égard d'explication satisfaisante libre de toute hypothèse arbitraire. La théorie présentée par nous offre comme d'elle-même cette explication : quand un courant galvanique commence, les molécules de la masse d'éther environnante abandonnent les positions d'équilibre qu'elles avaient eues jusqu'ici, et passent dans de nouvelles positions. Il en résulte un courant induit dans un conducteur fermé voisin. Les molécules qui se trouvent dans un corps non conducteur voisin sont également chassées de leurs positions d'équilibre et en prennent de nouvelles, quoique le défaut de conductibilité ne permette pas la naissance d'un courant d'induction proprement dit. Les molécules restent dans leurs nouvelles positions d'équilibre aussi longtemps que la cause agissante (le courant galvanique)

continue avec une force constante. La loi de l'action d'un élément du courant inducteur sur un élément du courant induit est exprimée par les formules ci-dessus; mais il est évident qu'il en doit être parfaitement de même de deux éléments $ds$ et $ds'$ dans un seul et même circuit fermé. Le courant galvanique cherche donc à produire dès son origine un courant de sens inverse au sien propre. La force électromotrice de la pile apporte obstacle à ce mouvement.

L'éther du fil conducteur qui unit les deux pôles est conduit par la force d'induction vers le pôle positif, et s'y rassemble jusqu'à ce que sa tension soit suffisante pour vaincre la résistance apportée par la force électromotrice ou pour surmonter la force inductrice. Il est parfaitement évident que la densité de l'éther doit diminuer à mesure que l'on s'éloigne du pôle positif. La masse d'éther contenue dans le fil étant constante, il doit, quand cet éther est conduit vers le pôle positif, en résulter un déficit d'éther au pôle négatif, et ce déficit sera aussi grand que l'excès du pôle positif. Une conséquence directe de ce qui précède, c'est que la différence algébrique entre cet excès et ce déficit doit être proportionnelle à l'intensité du courant.

6. *Les phénomènes chimiques et autres phénomènes y relatifs.* — Les limites de ce travail nous empêchent de donner ici un exposé complet et détaillé de l'application de la théorie précitée à l'action du courant galvanique. Nous ne pouvons que tracer les points de départ de l'explication des phénomènes chimiques. Nous appellerons en premier lieu l'attention sur le fait que la théorie de l'induction donnée dans les pages qui précèdent a mis à notre disposition une force nouvelle, en activité permanente aussi longtemps que le courant dure. Cette force, déterminée dans sa grandeur par la formule (16), cherche à conduire une molécule d'éther au repos dans une direction opposée à celle du courant même. Figurons-nous maintenant que le courant parcoure un liquide électrolyte con-

stituant une alliance chimique de deux éléments $p$ et $q$, et que, suivant l'idée ordinaire admise par Berzélius et d'autres chimistes, $p$ soit électropositif et $q$ électronégatif, c'est-à-dire, suivant notre manière de voir, que $p$ présente un excès et $q$ un déficit d'éther. Il résulte de ce qui précède que la molécule $p$ est conduite par le courant vers le pôle positif avec une force plus grande que la molécule $q$. Comme cet acte s'opère dans toutes les parties du liquide, cette dernière molécule devra même, en vertu du principe d'Archimède, chercher à parvenir au pôle négatif. Si maintenant la force avec laquelle les molécules cherchent à se mouvoir de la sorte dans une direction opposée est plus grande que l'affinité chimique des molécules entre elles, il en résultera une décomposition, et l'on aura en excès les molécules $p$ au pôle positif et les molécules $q$ au pôle négatif.

Nous émettions, dans la première partie de ce travail, l'opinion que les particules matérielles d'un liquide peuvent être entraînées mécaniquement par le courant dans la direction de ce dernier, et que l'on peut voir dans ce fait la cause principale des phénomènes étudiés par Wiedemann. Mais il faut aussi avoir égard à la force de courant exprimée par la formule (16), force en vertu de laquelle le courant tend à conduire les molécules d'éther au repos dans un sens opposé au sien propre. Si maintenant ces molécules d'éther sont intimement unies à des particules matérielles, ces dernières devront être entraînées dans le même sens. Il est donc possible d'obtenir, pour les particules qui se trouvent dans un liquide parcouru par un courant galvanique, un mouvement tant dans l'un que dans l'autre sens, vu que ce sens dépend de la force qui présente la plus grande intensité. Nous pensons que les phénomènes de cette catégorie étudiés par Quincke ([1]) peuvent

([1]) *Poggendorff's Annalen*, t. CXIII, p. 513.

être expliqués de cette façon, sans que l'on ait besoin de recourir à l'action de l'électricité libre qui se trouve à la surface du liquide.

La circonstance que les particules du pôle négatif d'un arc voltaïque sont conduites au pôle positif, quoique leur quantité soit considérablement inférieure à celle des particules qui sont détachées par le courant et entraînées par lui dans un sens opposé, doit aussi pouvoir être attribuée à la force d'induction du courant, comprise d'après la théorie que nous avons donnée ci-dessus.

7. *Rotation du plan de polarisation de la lumière sous l'action du courant.* — Pour expliquer ce phénomène, on a généralement supposé que les molécules matérielles du corps transparent dans lequel s'effectue la rotation subissent une action directe du courant galvanique, et que cette action produit à son tour la rotation du plan de polarisation. C. Neumann considère, par contre, que la rotation résulte de l'action exercée sur les molécules d'éther par les courants moléculaires d'Ampère dus à l'action du courant galvanique. Il a essayé de démontrer que les phénomènes en question peuvent être expliqués par l'hypothèse que ces courants moléculaires agissent sur les molécules d'éther comme si ces dernières étaient électriques.

L'exposé qui précède sur la nature de l'électricité montre que, des deux opinions, c'est celle de Neumann qui approche le plus de la vérité. L'éther du corps transparent autour duquel passe le courant galvanique peut, sous l'action de ce courant, ne pas se trouver à l'état normal. Les molécules d'éther ont modifié leurs positions d'équilibre, et, en outre, des courants moléculaires d'éther se sont établis, ou, s'ils existaient déjà, ont reçu une direction déterminée sous l'influence du courant galvanique. L'opinion de Neumann relative à l'action directe des courants moléculaires sur des molécules d'éther n'est plus une *hypothèse* demandant confirmation, mais une *vérité*, si l'on admet que les

phénomènes électriques ont lieu dans l'éther; mais il faut certainement avoir égard en outre, dans cette explication, à la modification des positions d'équilibre des particules d'éther.

## RÉDUCTION GALVANIQUE DU FER SOUS L'INFLUENCE D'UN SOLÉNOÏDE ÉLECTROMAGNÉTIQUE PUISSANT;

Par M. de JACOBI [1].

(Avec une Planche héliogalvanique.)

Traduit par M. Félix LEBLANC.

La question de savoir comment se groupent les molécules de fer réduit par le courant, lorsque cette réduction s'opère sous l'influence d'un magnétisme énergique, ne peut être résolue que par la voie de l'expérience.

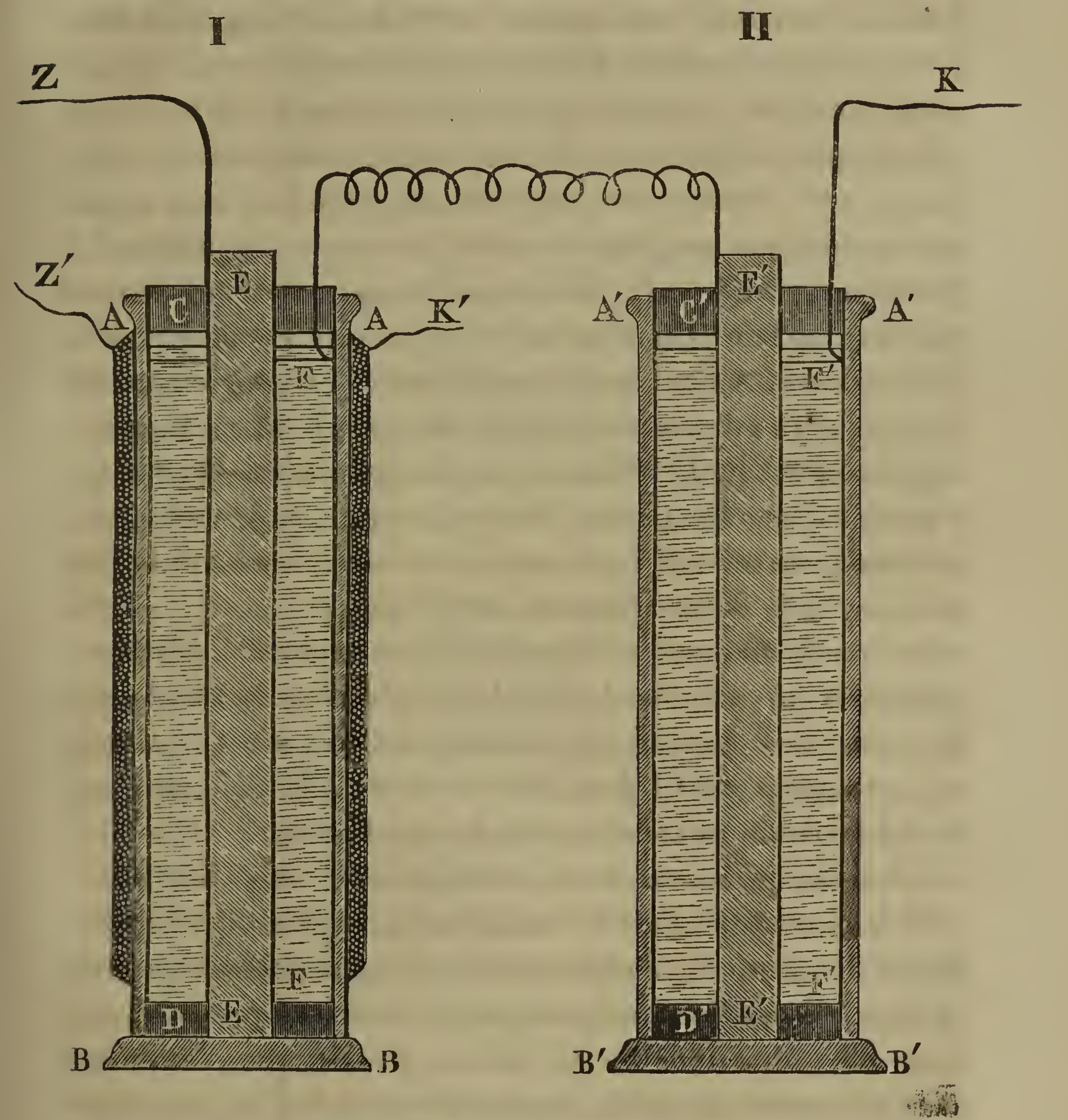
J'ai procédé à cette recherche dans la prévision qu'on pourrait obtenir, dans certaines conditions, un fer galvanique analogue à l'acier par sa cassure et capable de se constituer directement à l'état d'aimant permanent. Pour contrôler l'expérience, je me décidai à opérer, dans les mêmes circonstances, avec deux voltamètres à fer, en tout semblables, sauf que l'un des deux seulement était soumis à l'influence magnétique, tandis que l'autre était soustrait à cette action. Les deux voltamètres étant réunis et traversés par le même courant, il y avait lieu de vérifier d'abord si, dans les conditions précitées, les quantités de fer réduit, dans chaque voltamètre, se trouveraient égales, conformément aux lois connues, ou non.

Je dirai immédiatement que j'ai constaté que ces deux

(1) Mélanges physiques et chimiques tirés du *Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. VIII, mai 1872.

quantités sont, effectivement, à très-peu près égales, en faisant la part des erreurs inévitables d'expérience.

La *figure* ci-dessous rend compte de la disposition que j'ai adoptée.




AA, BB et A′A′ B′B′ sont deux éprouvettes à pied en cristal, de 7 centimètres de diamètre et de 32^c,5 de hauteur. L'ouverture de chaque éprouvette reçoit une bonde en liége percée, en son milieu, d'un trou de 2 centimètres de diamètre.

Il y a, de plus, une seconde ouverture, dans chaque

bouchon, pour le dégagement des gaz, lors de la réduction. Au fond de chaque éprouvette se trouve une bonde de liége avec un trou central semblable à celui de la bonde supérieure. EE, E′E′, bougies de cire de 34 centimètres de hauteur environ, maintenues verticales et engagées dans les trous des bondes. Ces bougies, devant servir de *catodes*, ont été enduites de graphite; comme le fer ne se dépose que difficilement et avec lenteur sur les surfaces de corps non conducteurs enduites de graphite, on a appliqué par-dessus une légère couche de cuivre galvanique. A l'extrémité inférieure de chaque bougie, il a été réservé une hauteur de 2 centimètres non recouverte de graphite et de cuivre. A l'extrémité supérieure, les bougies ont été garnies d'un anneau métallique recevant le fil conducteur. Les *anodes* FF, F′F′ sont des cylindres de tôle de fer qui s'appuient sur les parois des éprouvettes, et dont les conducteurs traversent les bouchons. Jusqu'à présent la disposition des deux appareils est identique; voici maintenant une différence : l'appareil I est entouré extérieurement par un cylindre de tôle de fer sur toute la hauteur de l'éprouvette. Autour de ce tube de fer est enroulé en spires serrées un fil de cuivre de $1^{mm},5$ de diamètre, entouré de coton et trempé dans la cire fondue.

Chaque éprouvette a été remplie avec une dissolution de fer ayant déjà servi à des réductions galvaniques de fer. Cette dissolution, rendue aussi neutre que possible par une addition de carbonate de magnésie, avait été préparée d'après les indications de M. Klein; c'était une dissolution de 135 parties de sulfate de protoxyde de fer et de 123 parties de sulfate de magnésie, de façon à correspondre à la formule $FeO + MgO + 2SO^3 + 14HO$. La dilution de ces sels était amenée jusqu'à la densité de 1,27 pour la liqueur.

Pour la réduction du fer dans les voltamètres, on a employé le courant fourni par un couple de Smée. Au besoin

on vérifiait, à distance, la régularité du courant à l'aide de la boussole. La spirale électromagnétique, dont les extrémités sont désignées, sur la figure, par les lettres Z', K', était mise en communication avec une pile formée de 4 éléments de Bunsen, dont les liquides étaient renouvelés tous les jours. Par l'interposition momentanée d'une spirale de platine mince, on pouvait de temps en temps s'assurer du bon fonctionnement de la batterie, en constatant l'incandescence du platine.

Les voltamètres ont été en activité pendant vingt-huit jours; ils ont été ensuite séparés. On a constaté qu'il s'était déposé sur la bougie du voltamètre II, un dépôt tubulaire de fer lisse, présentant seulement vers le bas quelques parties rugueuses.

Dans le voltamètre I, il y avait également un dépôt tubulaire de fer, assez lisse au milieu, mais présentant à la partie supérieure, et surtout à la partie inférieure, de fortes excroissances, rappelant par leur disposition les courbes que l'on obtient autour des pôles d'un barreau aimanté par l'emploi de la limaille de fer. Un examen plus attentif a prouvé, néanmoins, que ces groupements ne prennent pas la direction polaire que l'on observe avec la limaille de fer en présence d'un barreau aimanté.

Ce sont plutôt des dendrites telles qu'on les observe sur des fils minces plongeant dans des dissolutions d'azotate d'argent ou d'acétate de plomb, sous l'influence de faibles courants. Ces dendrites offraient une structure cristalline sans présenter, cependant, des faces bien nettes. Les particules adhéraient d'ailleurs fortement entre elles, ce qui n'arrive pas habituellement pour les végétations métalliques. Les grains, isolés, faisant saillie sur la surface lisse, vers le milieu de la hauteur, étaient adhérents, et il fallait un effort assez grand pour les détacher. Il est à remarquer que les groupes isolés dans cette agglomération étaient implantés perpendiculairement à la surface et ne

présentaient que sur bien peu de points une direction polaire.

La *Pl. IV* représente parfaitement l'apparence du dépôt. Voici comment elle a été obtenue :

A la fin de l'expérience, le tube et ses végétations ont été reproduits par la photographie. M. Scamoni, photographe de l'Imprimerie impériale (Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg), s'est servi de cette photographie pour obtenir finalement, par un procédé galvano-héliographique qui lui appartient, une planche en cuivre, gravée, qui permet un tirage à un nombre presque illimité d'exemplaires. Le procédé de M. Scamoni est surtout précieux lorsqu'il s'agit de reproduire avec une fidélité absolue des images irrégulières dont les détails délicats échapperaient au crayon du plus habile dessinateur.

J'ajouterai que les deux dépôts de fer ne possédaient qu'un très-faible magnétisme permanent, égal pour chacun d'eux, et présentant le pôle sud à la partie supérieure et le pôle nord à la partie inférieure. J'ai oublié de noter le sens du courant dans la spirale électromagnétique, de sorte que je n'ai pu savoir s'il agissait dans le sens du magnétisme terrestre ou en sens contraire; en tout cas, l'action de cette spirale a, contre mes prévisions, été peu efficace pour le but proposé.

Les deux tubes des voltamètres ont été lavés soigneusement à l'eau distillée, puis desséchés dans le vide; on a fait fondre la cire adhérente, puis traité par l'essence de térébenthine pour dissoudre et enlever la cire. Les ouvertures des tubes ont été ensuite bouchées; l'intérieur avait été rempli de cyanure de potassium après introduction d'un fil de platine épais. Pour enlever la mince couche intérieure de cuivre, on a mis en communication le fil de platine avec le pôle positif d'un couple de Bunsen et le tube lui-même avec le pôle négatif de ce même couple. En raison de la passivité notable qu'acquiert le fer dans la dissolution alcaline pré-

citée, ce dernier métal n'est nullement attaqué, tandis que la mince couche de cuivre se dissout en moins d'une heure. L'intérieur du tube apparaît alors complétement net et blanc.

La pesée faite après cette purification et l'élimination des matières étrangères a donné, pour le dépôt du n° I, $89^{gr},8$, et pour celui du n° II, $90^{gr},7$. La différence $= 0^{gr},9$, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer, ne peut être attribuée qu'à des circonstances accidentelles.

Je n'ai pas donné de suite récente à ces observations, qui remontent déjà à trois ans. Je ferai remarquer que, deux jours après le commencement du dépôt, j'avais procédé à l'examen des deux catodes, et que je n'avais trouvé aucune différence dans la constitution de l'un ou de l'autre dépôt. Les deux bougies cuivrées étaient également recouvertes d'une belle couche de fer brillant, blanc et soyeux. A partir de ce moment, je me suis interdit de suspendre l'expérience pour de nouvelles explorations, afin de ne point troubler la marche de l'opération.

Ayant interrompu l'action de la spirale électromagnétique, j'ai approché sur plusieurs points le long de l'éprouvette une aiguille aimantée, oscillant librement, sans observer de déviation sensible. Je n'ai pu saisir le moment où les agglomérations magnétiques ont commencé à se manifester, l'intérieur des éprouvettes n'étant pas visible. Cette structure n'a dû commencer à se manifester que lorsque la première couche de fer a atteint une épaisseur suffisante pour acquérir une polarité magnétique capable de troubler la régularité du dépôt des particules de fer. Il serait intéressant d'examiner si les propriétés diamagnétiques des métaux se retrouvent dans les dépôts électrochimiques, lorsqu'ils se produisent sous l'influence d'aimants énergiques.

Ainsi que je l'ai dit, le dépôt n° I ne possédait qu'un

faible magnétisme permanent, bien qu'il se fût formé sous l'influence d'une spirale traversée par un courant puissant et constant, lequel a pu élever la température du fil jusqu'à 50 ou 60 degrés. Cette circonstance est en rapport avec l'absence à peu près complète de force coercitive magnétique du fer obtenu par voie galvanique, ainsi que je l'ai exposé à l'Académie impériale, dans une Communication qui remonte au 24 novembre 1870. (*Actes de la classe des Sciences physiques et mathématiques*, n° 10, § 276.)

Pour les expériences qui suivent, j'ai employé un tube de fer galvanique de 18 centimètres de long, de $3^c,5$ de diamètre extérieur, avec une épaisseur moyenne de $0^{mm},95$. Son poids était de $145^{gr},819$. Ce tube possédait, à son état naturel, la dureté et l'aigreur appartenant habituellement au fer galvanique; après l'avoir, à plusieurs reprises, chauffé dans un moufle au rouge sombre et recuit par un refroidissement lent, ce fer possédait toutes les propriétés du bon fer forgé, quant à la malléabilité et à la ténacité.

Plus tard, j'ai essayé de communiquer plus de dureté à ces tubes et de les convertir en acier, ce qui m'a réussi par une espèce de cémentation qui leur a communiqué la dureté du verre. Un tube, ainsi durci, a été chauffé au bleu et recuit. Par des chauffes et recuits successifs, on l'a ramené à l'état de fer doux.

Dans ces divers états moléculaires communiqués au tube d'origine galvanique, celui-ci s'est montré apte à acquérir un magnétisme temporaire intense par l'emploi des diverses et puissantes méthodes d'aimantation, soit à l'aide de spirales électromagnétiques, soit sous l'influence de frictions avec des barreaux d'acier aimanté. L'aimantation temporaire ainsi communiquée était aussi forte que celle qu'aurait pu acquérir, dans les mêmes conditions, un cylindre massif de fer doux des mêmes dimensions extérieures. Ce magnétisme temporaire disparaissait instan-

# Réduction galvanique du fer, par M. de Jacobi.

(Planche hélio-galvanique.)



7/10 de la grandeur naturelle.

Legay, imp. rue de la Bûcherie, 1, à Paris.

tanément, et sans laisser de traces, lorsque l'action magnétisante cessait. Ce ne fut qu'avec le tube durci, chauffé au bleu et recuit, qu'on put constater l'adhérence de la limaille de fer sur les arêtes.

De même, le tube précité, introduit dans une spirale d'induction, a pu déterminer des commotions physiologiques qui étaient notablement plus intenses que celles qui auraient été provoquées à l'aide d'un cylindre massif ou d'un tube de mêmes dimensions que le tube galvanique. Ces commotions étaient plus fortes encore lorsque l'intérieur de la spirale était rempli par un faisceau de fils de fer de 1 millimètre d'épaisseur et recouverts de gomme-laque.

Il résulte d'une manière constante de toutes les expériences, faites en opérant avec des courants de diverses intensités, que *lorsqu'on diminue le nombre des fils jusqu'à* 55 *ou* 60 (*ce qui rend les secousses comparables à celles produites par le tube galvanique*) *il y a sensiblement égalité de poids entre les fils et le tube.*

Il se présente une objection : c'est que le tube galvanique ne réalise pas des conditions favorables au développement du magnétisme permanent. En effet, que l'on suppose le tube développé, on aura une feuille de fer ou d'acier de 18 centimètres de haut et de 11 centimètres de large, qui, vraisemblablement, ne serait pas facilement transformée en aimant permanent.

Plus tard j'ai fait préparer, dans un but différent, un certain nombre de tubes de fer galvanique, qui, pour une épaisseur de $1^{mm},2$, avaient $37^{c},5$ de haut et $1^{c},5$ de diamètre; mais, à l'égard du magnétisme permanent, ces tubes se sont comportés comme les précédents.

De nouvelles expériences décideront si le fer galvanique peut être utilisé avec avantages, par exemple, pour l'électromagnétisme, pour les appareils d'induction, pour la dé-

termination de longueurs télégraphiques, pour les moteurs électromagnétiques, etc., là où il importe de développer un fort magnétisme temporaire, disparaissant sans résidu lorsque le courant qui l'a développé cesse d'agir.

## MÉMOIRE SUR LA PRÉPARATION DE L'ACIDE CHROMIQUE;

Par M. Ed. DUVILLIER,
Préparateur à la Faculté des Sciences de Lille.

La préparation de l'acide chromique par le procédé de Fritzsche, perfectionné par Bolley ([1]), est sans contredit jusqu'à ce jour la meilleure des préparations de cet acide, malgré les longueurs et les difficultés qu'elle présente. Dans cette préparation, comme on le sait, on traite une solution bouillante de bichromate de potasse par une quantité d'acide sulfurique quatre à cinq fois plus grande que celle indiquée par la théorie, pour transformer le bichromate en sulfate; on voit bientôt se déposer la plus grande partie du sulfate de potasse teint en rouge par de l'acide chromique. Il reste alors un liquide formé d'acide sulfurique, d'acide chromique et de bisulfate de potasse. Pour en retirer l'acide chromique, on ajoute autant d'acide sulfurique que l'on en a déjà employé; l'acide chromique, insoluble dans l'acide sulfurique concentré, se précipite à l'état de poudre rouge ou de petites aiguilles. La liqueur d'où s'est déposé l'acide chromique en renferme encore : on la concentre pour en obtenir un nouveau dépôt; mais cette concentration entraîne une perte partielle d'acide chromique transformé en sulfate de chrome.

Le précipité rouge ainsi obtenu n'est pas de l'acide

([1]) *Annalen der Chemie und Pharmacie.*

chromique pur ; il renferme surtout de l'acide sulfurique, qu'on lui enlève, en partie seulement, par des cristallisations successives, mais sans jamais pouvoir l'en débarrasser entièrement. Cristallisé dans le vide, cet acide se présente sous forme de plaques noires à reflet métallique, très-hygrométrique et devenant d'un beau rouge en s'hydratant.

Même après plusieurs cristallisations, ces plaques contiennent encore 0,25 pour 100 d'acide sulfurique. En cet état, l'acide chromique suffit aux besoins ordinaires des laboratoires. Si on veut l'obtenir entièrement pur, on dissoudra l'acide dans cinq fois son poids d'eau ; on portera à l'ébullition, on ajoutera une quantité convenable de baryte caustique et l'on maintiendra l'ébullition pendant trois ou quatre heures ; car le chromate de baryte, qui se forme en même temps que le sulfate, résiste énergiquement, en raison de son insolubilité, à l'action de l'acide sulfurique.

Cette méthode exige l'emploi d'une énorme quantité d'acide sulfurique, qui représente douze à quinze fois le poids du chromate de potasse ; il y a altération d'une partie assez notable d'acide chromique. Outre la grande difficulté d'enlever les dernières traces d'acide sulfurique, il y a encore un danger à courir, celui de laisser dans le produit de la potasse provenant du chromate. Enfin l'opération est longue et les manipulations dans le vide sont toujours difficiles.

Une autre méthode se trouve citée par M. Kuhlmann dans son Mémoire sur l'industrie de la baryte [1] : elle consiste à faire réagir à chaud équivalents égaux de chromate de baryte et d'acide sulfurique étendu de dix fois son

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV, p. 400.

volume d'eau; M. Kuhlmann dit qu'il obtient un acide marquant 10 degrés Baumé, pouvant être amené jusqu'à 60 degrés dans des chaudières en plomb sans altération de ces appareils.

J'ai suivi les indications données par M. Kuhlmann, et j'ai dû renoncer à préparer ainsi de l'acide chromique, à cause de la lenteur avec laquelle se fait l'attaque du chromate de baryte, attaque qui n'est du reste jamais complète, comme on peut en juger par les expériences suivantes :

1° En faisant réagir 10 grammes de chromate de baryte, $3^{gr},85$ d'acide sulfurique étendu, quantité nécessaire pour transformer exactement le chromate en sulfate, j'ai trouvé que, après une heure d'ébullition, il restait dans la liqueur $2^{gr},191$ d'acide sulfurique; il y a donc eu $1^{gr},659$ d'acide sulfurique qui a réagi, et par suite 43 pour 100 de chromate de baryte transformé en sulfate.

2° En portant à l'ébullition pendant trois heures les mêmes quantités de matière, il reste après ce temps dans la liqueur $0^{gr},984$ d'acide sulfurique; par conséquent $2^{gr},866$ d'acide sulfurique ou 74,2 pour 100 ont décomposé 74,2 pour 100 de chromate de baryte;

3° Enfin, en opérant toujours de la même manière pendant onze heures et sur les mêmes quantités, on trouve qu'il reste encore dans la liqueur, après ce temps, $0^{gr},810$ d'acide sulfurique; il y a donc eu $3^{gr},040$ d'acide sulfurique qui ont agi et, par suite, transformé 78,8 pour 100 de chromate de baryte.

Il suit donc de là que, après trois heures d'ébullition, on a retiré tout l'acide chromique qu'on peut pratiquement obtenir, puisque, dans les huit dernières heures de l'opération, on ne gagne que 4,6 pour 100 d'acide chromique.

Ces résultats s'accordent parfaitement avec ce que dit Gay-Lussac, traitant de l'action de l'acide sulfurique étendu sur les chromates :

« Lorsque, dit-il, on fait bouillir de l'acide sulfurique étendu sur du chromate de plomb ou de baryte en grand excès, l'acide chromique que l'on obtient n'est jamais pur; il retient beaucoup d'acide sulfurique ([1]).

» Néanmoins on peut, par des concentrations successives, retirer du liquide l'acide chromique qu'il contient; il se précipite alors, comme dans l'expérience de Bolley, sous forme de poudre rouge, dès que l'acide sulfurique qui n'a pas agi est arrivé au degré de concentration voulu. »

Ce procédé n'est pas plus avantageux que celui de Bolley; il nécessite moins d'acide sulfurique, mais il faut toujours en venir à enlever l'excès de cet acide par des concentrations successives. En outre, on fait une perte de 25 pour 100 de chromate de baryte. On peut éviter, il est vrai, la présence de la potasse dans l'acide chromique obtenu; mais c'est là un bien faible avantage, si l'on songe que l'opération devient impraticable en grand par sa durée et par les soubresauts violents qui accompagnent l'ébullition.

Je suis parvenu à éviter les inconvénients des méthodes précédentes en attaquant à l'ébullition le chromate de baryte par l'acide nitrique en excès; le nitrate de baryte, à peu près insoluble, se précipite à l'état cristallisé, et il reste de l'acide chromique qu'on purifie par concentrations successives et finalement en le traitant par une quantité convenable d'acide sulfurique faible.

Voici comment il convient d'opérer:

On fait réagir pendant dix minutes à l'ébullition

100 parties de chromate de baryte,
100 parties d'eau,
140 d'acide nitrique à 40 degrés Baumé.

On verse d'abord l'eau sur le chromate de baryte pour

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XVI, p. 102.

en former une espèce de bouillie, puis après l'acide nitrique. Ce détail a de l'importance; car si l'on faisait l'inverse, l'attaque se ferait moins bien, le nitrate formé emprisonnant du chromate de baryte.

A la liqueur devenue rouge on ajoute 200 parties d'eau, et l'on fait de nouveau bouillir pendant dix minutes. La liqueur, abandonnée à elle-même, laisse déposer rapidement le nitrate de baryte.

Le liquide surnageant étant refroidi contient quatre parties de nitrate de baryte pour 100 de matières solubles. Après décantation, on le concentre jusqu'à ce que son volume soit devenu à peu près celui de l'acide employé. Pendant cette opération, la plus grande partie du nitrate dissous se précipite, et, après refroidissement de la liqueur, on obtient de l'acide chromique qui ne renferme plus que 0,5 pour 100 de nitrate de baryte.

On chasse l'excès d'acide nitrique en évaporant la liqueur presque à sec, ajoutant de l'eau à plusieurs reprises et répétant ces opérations jusqu'à ce qu'un bouchon, trempé dans l'ammoniaque, ne produise plus de fumées blanches. L'acide chromique, suffisamment concentré, cristallise alors en mamelons noirs, en tout semblables aux plaques que l'on obtient dans le vide par la méthode de Bolley.

On obtient ainsi en quelques heures un acide qui peut être très-suffisant dans la plupart des cas; mais si l'on veut obtenir un produit complétement pur, il suffit de précipiter, à l'ébullition, par une quantité convenable d'acide sulfurique, la baryte restée en solution; on obtient ainsi, très-rapidement, de l'acide chromique absolument pur.

Cette opération a, sur toutes celles décrites jusqu'à ce jour, l'avantage de donner très-rapidement tout l'acide chromique renfermé dans le chromate de baryte employé, et en outre un acide absolument pur.

Cette préparation pourrait s'effectuer en grand si les besoins de l'industrie exigeaient l'emploi de quantités considérables d'acide chromique pur. On opérerait sur les quantités indiquées ci-dessus, en ayant soin de recueillir l'excès de l'acide nitrique dans un appareil distillatoire convenable, pour le faire servir à une autre opération. Le nitrate de baryte recueilli pourrait s'employer à la préparation du chromate de baryte ; il n'y aurait donc, comme on le voit, aucune perte.

Les proportions que j'indique dans la préparation de l'acide chromique résultent des expériences suivantes que j'ai faites sur l'action que l'acide nitrique exerce sur le chromate de baryte :

1° Je maintiens à l'ébullition pendant une heure 10 grammes de chromate de baryte, $4^{gr},950$ d'acide nitrique, $0^{mc},30$ d'eau dans un appareil à retour de vapeur, pour que les conditions de concentration de la liqueur ne changent pas pendant toute la durée de l'opération. Ces nombres correspondent à 1 molécule de chromate de baryte pour 2 molécules d'acide nitrique, quantité minimum qui puisse intervenir dans la réaction, d'après la formule

$$CrO^4Ba + 2(AzO^3H) = CrO^3 + H^2O + Az^2O^6Ba.$$

Après ce temps, je constate qu'il reste $1^{gr},013$ de chromate de baryte non altéré.

Par conséquent $8^{gr},987$ de chromate de baryte ont été décomposés pendant l'opération.

2° Ayant employé pour la même quantité de chromate de baryte, c'est-à-dire 10 grammes, une dose d'acide nitrique double de la précédente, soit $9^{gr},900$, j'ai constaté que, après une heure d'ébullition, en opérant dans les mêmes conditions que précédemment, il restait $0^{gr},399$ de

chromate de baryte non transformés ; et par suite qu'il y avait eu $9^{gr},601$ de chromate de baryte transformés ;

Enfin, prenant trois fois plus d'acide nitrique que dans la première expérience pour la même quantité de chromate, les autres conditions de l'expérience restant les mêmes, j'ai trouvé qu'après une heure tout le chromate est transformé.

On voit donc par là comment j'ai été amené à employer un excès d'acide nitrique dans la préparation de l'acide chromique indiquée ci-dessus.

Cette réaction entre un acide soluble et un sel insoluble est très-digne de remarque, puisqu'elle provoque la double décomposition avec formation d'un composé soluble qui prend naissance, parce qu'il devient insoluble dans l'excès d'acide nitrique employé.

On s'explique alors pourquoi 2 molécules seulement d'acide nitrique ne suffisent pas pour opérer la décomposition complète d'une molécule de chromate de baryte.

---

## OBSERVATIONS RELATIVES A L'ANALYSE FAITE PAR M. DE SAINT-VENANT DES DIVERSES MANIÈRES DE PRÉSENTER LA THÉORIE DES ONDES LUMINEUSES;

Par M. E. SARRAU.

---

1. Dans un remarquable travail sur les diverses manières de présenter sa théorie des ondes lumineuses, M. de Saint-Venant a bien voulu citer, avec une bienveillance dont je le remercie, les recherches que j'ai publiées dans le *Journal de M. Liouville, sur la polarisation et la propagation de la lumière dans les cristaux*. Il oppose cependant aux principes que j'ai adoptés, et que j'ai empruntés

pour la plupart à Cauchy, quelques objections au sujet desquelles je crois devoir présenter les observations suivantes.

J'espère que ces observations ne seront pas sans intérêt pour les physiciens, parce qu'elles viennent à l'appui des principes physiques sur lesquels Fresnet et Cauchy ont établi la théorie de la lumière.

2. L'objection la plus grave est celle que M. de Saint-Venant formule à la fin du n° 13 et développe au n° 21. Suivant cette objection, la méthode de Cauchy pour *l'intégration des équations aux dérivées partielles à coefficients périodiques* conduirait, par son application aux équations de la lumière, à des résultats différents, suivant que l'on place dans le premier ou le second membre de ces équations le facteur périodique dont elles dépendent.

Cette difficulté n'est qu'apparente et disparaît quand on fait, dans l'une et l'autre manière, les mêmes hypothèses sur les relations de grandeur qui existent entre les paramètres élastiques du milieu vibrant, les périodes des coefficients et la durée de vibration des ondes [1]. On arrive

[1] D'après le n° 19 de mon premier Mémoire, on voit que la méthode d'intégration appliquée à la détermination des lois qui régissent la propagation d'une onde dont les déplacements symboliques sont proportionnels à une exponentielle $e^{\alpha x+\beta y+\gamma z+\sigma t}$ fait dépendre les lois dont il s'agit des termes qui, dans les équations (17), sont représentés par les lettres A, B, C affectées d'indices. Or la méthode d'intégration n'apprend relativement à ces termes que ce fait seul, qu'ils sont des fonctions de $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, $\sigma^2$. Et quand j'admets plus loin que ces fonctions se développent en séries ordonnées suivant les puissances entières des variables, de manière à reproduire les faits d'expérience, tels que la biréfringence, la dispersion et le pouvoir rotatoire, j'admets implicitement entre $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, $\sigma^2$ et les autres paramètres physiques des équations certaines relations de grandeur qui rendent ces développements possibles.

En opérant de l'autre manière indiquée par M. de Saint-Venant, on retrouve bien ce fait général, que les propriétés d'une onde plane diffèrent de celles des ondes propagées par un milieu isotrope en raison de termes additionnels fonctions, comme précédemment, de $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, $\sigma^2$; mais, comme ces fonctions renferment toutes le facteur $\sigma^2$, il semble tout d'abord que le

alors aux mêmes résultats, et il est clair qu'il doit en être ainsi si la méthode d'intégration est exacte.

L'identité des résultats définitifs s'aperçoit aisément quand, abandonnant le point de vue général de mon premier Mémoire, on particularise les équations des mouvements vibratoires, en leur assignant la forme simple de ces équations dans les milieux isotropes. Je me propose d'ailleurs de développer ce point de vue particulier dans un travail où j'espère montrer que l'intégration des mouvements vibratoires dans les milieux périodiquement isotropes n'exige pas de bien longs calculs, et peut être présentée d'une manière en quelque sorte élémentaire.

3. Quoi qu'il en soit, l'objection de M. de Saint-Venant ne pouvait atteindre que la méthode d'intégration et nullement le principe même de la périodicité de la constitution de l'éther dans les cristaux. Ce principe devient, en effet, une conséquence nécessaire des notions admises sur la structure cristalline, dès que l'on suppose une action quelconque de la matière sur l'éther; et ce n'est au contraire que par suite d'une hypothèse, qui peut paraître difficile à admettre, que l'on supposerait que l'éther est constitué dans les cristaux comme dans le vide.

D'ailleurs, pour développer les conséquences de ce principe, il n'est pas nécessaire, comme les premières lignes du n° 21 du travail de M. de Saint-Venant pourraient le faire croire, de supposer que l'élasticité de l'éther reste la même dans l'étendue du milieu périodiquement altéré et

---

biréfringent soit proportionnel à $\sigma^2$ et le pouvoir rotatoire à $\sigma^4$, ce qui est contraire aux faits.

Mais il ne faut pas perdre de vue que, dans ces termes, $\sigma^2$ multiplie une fonction de $\sigma^2$, et que les relations de grandeur qui existent entre la variable et les coefficients peuvent être telles que le développement de cette fonction présente des termes en $\frac{1}{\sigma^2}$. Or c'est précisément ce qui arrive quand ces relations sont celles que l'on admet dans le premier mode d'opérer.

que sa densité seule varie. Cette hypothèse, admise par Fresnel dans son Mémoire sur la réflexion de la lumière, est effectivement une de celles auxquelles on peut rattacher la périodicité des coefficients, et si je l'ai énoncée dans le Chapitre III de mon second Mémoire, c'était pour établir que les idées de l'illustre physicien pourraient servir de base à une théorie complète de la biréfringence et du pouvoir rotatoire. Mais il est bien clair, d'après le Chapitre II, que cette hypothèse n'est qu'accessoire.

On n'a même pas besoin, ce qui constitue précisément l'avantage que M. de Saint-Venant attribue (n° 32) à la théorie de M. Boussinesq, « d'envisager analytiquement les vibrations de l'éther comme produites par des actions entre molécules, fonctions de leurs distances mutuelles, ni de prendre partie dans la question controversée du nombre des coefficients des équations du mouvement intérieur d'un corps élastique. » Il suffit de prendre « pour base des calculs les équations différentielles connues de Lamé, à deux coefficients $\lambda$ et $\mu$, sans considérer ce qu'ils peuvent représenter d'après les forces individuelles mises en jeu. »

En supposant seulement que ces coefficients sont périodiques dans les cristaux, on arrive à représenter la double réfraction par les équations (25) du Chapitre II de mon second Mémoire, équations à 6 coefficients que j'ai données en 1865 dans le Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, et que M. Boussinesq a retrouvées dans sa *Théorie nouvelle des ondes lumineuses*.

4. Si l'on veut enfin accorder ces équations avec les faits et retrouver *la surface des ondes* découverte par Fresnel et confirmée par l'expérience, il faut supposer les 6 coefficients égaux, deux à deux, au signe près, ce qui annule la vitesse des ondes longitudinales. La nécessité « de se prononcer dans la grande et difficile question des ondes à vibrations longitudinales » s'impose donc par la nature des

choses, et la théorie de M. Boussinesq, que M. de Saint-Venant en juge indépendante (n° 32), ne l'est pas réellement, puisque, en ne tenant aucun compte de cette condition physique, elle conduisait à une surface d'onde autre que la surface réelle.

5. Il me reste à dire quelques mots des difficultés qui se présenteraient, suivant M. de Saint-Venant (n° 20), si l'on tentait d'expliquer la dispersion dans les corps isotropes à l'aide des principes que j'ai adoptés pour les cristaux. Remarquant que la constitution de l'éther n'est pas périodique dans les corps isotropes, M. de Saint-Venant en conclut qu'il serait difficile de retrouver dans les équations qui y régissent les vibrations lumineuses « ces termes différentiels d'un ordre supérieur au second qui expliquent la dispersion et qu'engendre, dans les cristaux, le passage des équations à coefficients périodiques aux équations à coefficients constants. »

A cette objection, il y a lieu de répondre que la périodicité n'est pas, dans les cristaux, la cause physique, originelle de la dispersion. Cette cause réside dans l'action exercée par la matière sur l'éther.

Cette action paraît être la cause si naturelle de la dispersion, que Lamé a retrouvé les lois de ce phénomène dans le cas simple d'une molécule unique distribuant l'éther environnant en surfaces de niveau sphériques [1]; et si, dans les milieux à constitution périodique, la dispersion se calcule plus aisément que dans les milieux isotropes, c'est parce qu'il est plus facile, dans le premier cas que dans le second, d'exprimer analytiquement l'action de la matière sur l'éther.

Des difficultés purement analytiques imposées par l'état

---

[1] Mémoire sur l'équilibre de l'éther, Chap. IV (*Journal de l'École Polytechnique*).

physique des corps isotropes, je ne pense pas que l'on soit en droit d'inférer que la dispersion reste inexpliquée, et si l'on admet que, pour ces milieux, les équations à coefficients variables puissent être encore remplacées par des équations à coefficients constants, on ne voit pas par suite de quelle compensation celles-ci cesseraient de renfermer ces termes d'un ordre supérieur au second qui existent pour les cristaux.

6. La théorie de M. Boussinesq, que M. de Saint-Venant estime (nº 24) plus simple, plus probable et plus rigoureuse que les théories qui ont adopté pour base les vues de Cauchy, se distingue par le principe nouveau sur lequel sont établies les équations des vibrations lumineuses dans les corps matériels.

Admettant que, dans ces corps, l'éther est dans l'état statique *isotrope, homogène et même identique à l'éther du vide*, M. Boussinesq ajoute, lors des vibrations, aux composantes bien connues de l'action exercée par ce milieu sur un de ses points, de nouveaux termes proportionnels aux composantes de l'accélération d'une molécule pondérable. Enfin, pour exprimer ces termes additionnels, il suppose que les déplacements d'une molécule pondérable sont *des fonctions linéaires des déplacements de l'éther et de leurs dérivées par rapport aux coordonnées*, en n'imposant *à priori* au nombre des coefficients de ces fonctions d'autres réductions que celles qui résultent des conditions de symétrie. M. Boussinesq obtient ainsi très-simplement des équations qui embrassent la généralité des phénomènes.

7. Mais la simplicité de cette théorie n'atténue pas les difficultés qui se présentent quand on recherche de quelle manière ces coefficients introduits sans aucune analyse mécanique du phénomène dépendent des forces physiques mises en jeu. Elle transporte évidemment aux actions

réciproques de la matière et de l'éther ces considérations abstraites que Cauchy appliquait, en 1839, aux actions intérieures de l'éther pour expliquer le pouvoir rotatoire. Par suite, elle laisse prise à l'objection que Biot opposa, dès l'origine, à l'analyse de Cauchy, et que M. de Saint-Venant signale lui-même (nº 12), en faisant observer qu'il reste à savoir « quelles dispositions moléculaires peuvent être propres à introduire de pareils termes », et que « cette pure analyse ne peut s'apprendre ». J'ajouterai qu'il reste même à démontrer s'il peut exister des dispositions moléculaires telles que les plus importants de ces termes ne soient pas nuls.

8. En effet, suivant quel mode s'exercent les actions mutuelles de la matière et de l'éther pour expliquer l'hypothèse admise? Si ces actions se réduisent à des forces élémentaires fonctions des distances et dirigées suivant les distances, les vibrations simultanées des deux milieux doivent être régies par les équations « des mouvements de deux systèmes de molécules qui se pénètrent » données par Cauchy.

Ces équations, dont le degré d'approximation n'est pas plus restreint que celui de toutes les autres équations de l'élasticité, se simplifient même notablement quand on suppose, avec M. Boussinesq, que l'éther est isotrope et que les actions mutuelles de la matière sont insensibles.

Mais alors les termes expliquant la biréfringence et le pouvoir rotatoire deviennent nuls; les termes de la dispersion subsistent seuls si l'on admet que les longueurs d'onde soient comparables au rayon de l'action exercée par la matière sur l'éther.

9. La difficulté s'accroît si l'on recherche quel genre de forces peut introduire dans l'accélération de la matière ces termes proportionnels aux composantes de la vitesse de l'éther qui servent à expliquer, dans la théorie de M. Bous-

sinesq, le pouvoir rotatoire magnétique. Il semble donc que cette partie du travail soit moins une théorie qu'une représentation analytique du phénomène identique avec celle que M. Airy remarqua peu de temps après la découverte de Faraday.

Je ferai observer enfin que la base de la nouvelle théorie ne saurait être confirmée ni par la vérification numérique des lois de la polarisation elliptique (n° 28) qui est commune à toutes les théories, ni par les résultats relatifs à la diffraction (n° 21) qui sont indépendants de toute hypothèse sur la matière et l'éther.

10. Si je soumets respectueusement à M. de Saint-Venant ces observations, qui n'atteignent en rien l'élégance géométrique avec laquelle M. Boussinesq a développé les nombreuses conséquences de sa théorie, c'est parce que j'ai la conviction que la nouvelle méthode, que le membre éminent de l'Académie des Sciences considère comme pouvant servir de base à une exposition didactique, est peut-être plus simple, mais n'est pas plus rigoureuse que celle de Cauchy.

Peut-être même semblera-t-il aux physiciens qu'elle ne tienne pas assez compte des éléments physiques du problème, et que sa simplicité résulte surtout de ce qu'elle substitue, *à priori*, à l'analyse mécanique des phénomènes une sorte de symbole analytique d'une généralité telle qu'ils y soient tous compris. Elle se rattacherait ainsi par un côté aux considérations de pure analyse, si victorieusement critiquées par M. de Saint-Venant dans son Commentaire aux OEuvres de Navier, sur lesquelles quelques géomètres ont cru pouvoir établir, indépendamment de toute hypothèse, la théorie de l'élasticité des corps solides, principes abstraits dont l'abus entraînerait rapidement l'inconvénient de ne donner qu'une explication illusoire des phénomènes.

---

# SUR LA COMPRESSIBILITÉ DE L'AIR ET DE L'HYDROGÈNE A DES TEMPÉRATURES ÉLEVÉES;

Par M. E. AMAGAT.

---

Le travail que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie est relatif surtout au cas particulier que présente la compressibilité de l'hydrogène.

On sait qu'à la température ordinaire l'écart de gaz est négatif. Cette circonstance a donné lieu à cette hypothèse, que probablement à température très-basse l'hydrogène s'écarterait de la loi de Mariotte dans le même sens que les autres gaz; qu'à une température plus élevée, il suivrait cette loi, puis qu'à une température plus élevée encore il s'en écarterait en sens contraire, comme cela a lieu à la température ordinaire.

D'un autre côté, on est assez porté aujourd'hui à considérer la loi de Mariotte comme une loi limite, hypothèse évidemment contradictoire avec la précédente; il y a là un point qu'on n'a jamais cherché à éclairer directement par l'expérience.

Dans les recherches que j'ai déjà publiées sur ce sujet, j'ai trouvé directement qu'à 100 degrés l'écart de l'air est nul; j'ai supposé qu'à des températures plus élevées cet écart continuerait à être nul; partant de là, j'ai déterminé l'écart de plusieurs gaz depuis zéro jusqu'à 250 degrés, par différence avec celui de l'air. Cette méthode comparative ne peut évidemment pas convenir pour trancher la question que je viens de présenter; j'ai donc dû l'abandonner, et, après un grand nombre d'essais, je me suis enfin arrêté à la méthode que je vais maintenant décrire, et qui donne des résultats bien concordants. Le principe de cette méthode est indiqué dans les OEuvres de M. Regnault.

Deux cylindres A, A′ (*fig.* 1), terminés par des tiges très-fines $a$, $a'$, sont reliés par une pièce en fer dessinée à part (*fig.* 2).

Fig. 1.

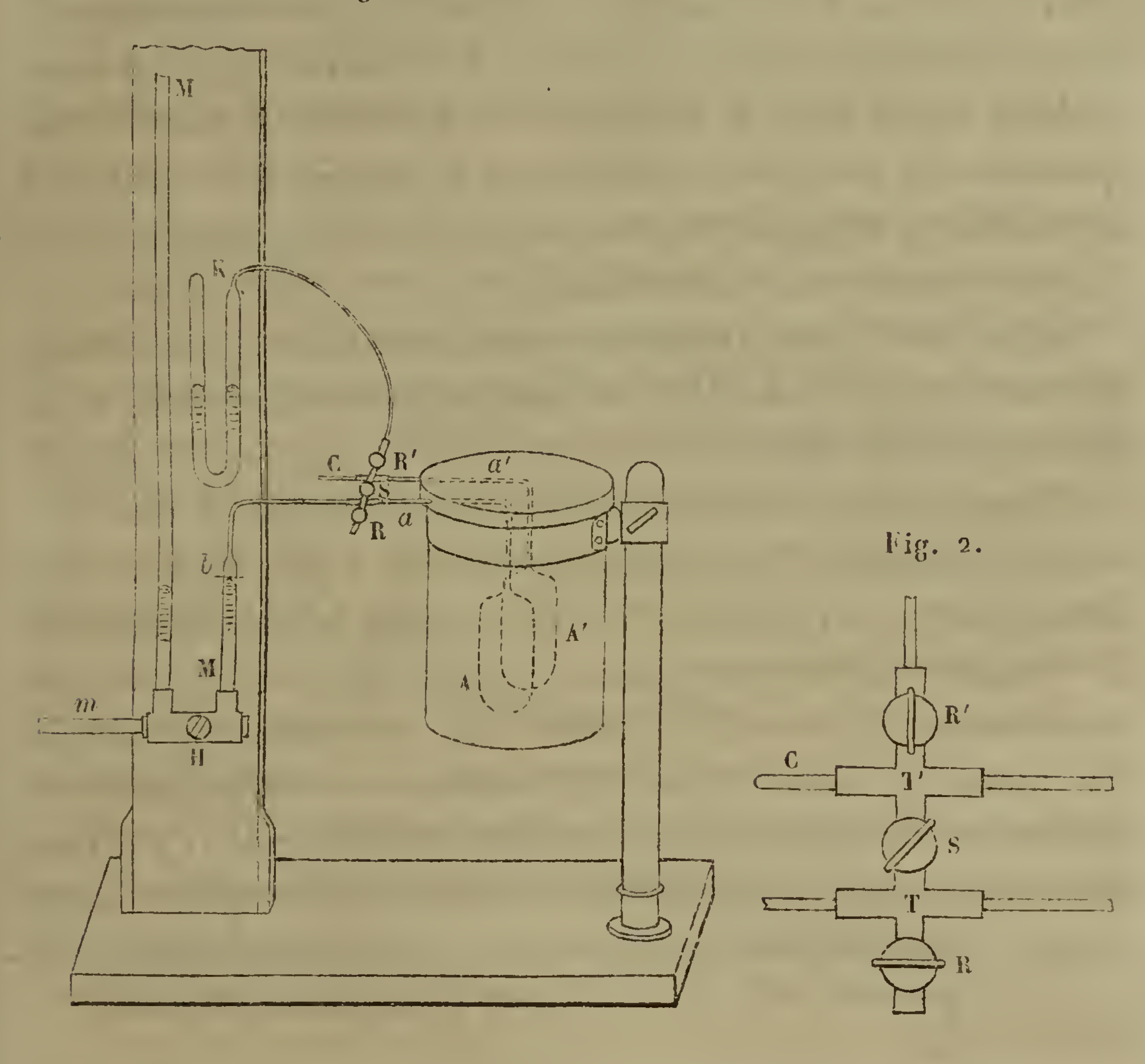



Fig. 2.

Cette pièce est formée par deux doubles T, T et T′ réunis par un robinet S.

Le robinet R que porte T communique avec une machine pneumatique, et R′ avec un baromètre tronqué K.

Le tube $a$, prolongé de l'autre côté de T, communique avec un manomètre à air libre M; la pièce en fer qui réunit les deux branches de ce manomètre porte un robinet H et est mise en relation par le tube $m$ avec une pompe à mercure. Enfin les deux cylindres A, A′ sont plongés dans un bain d'huile dont la température, maintenue constante,

est rendue uniforme par un agitateur que je n'ai pas figuré dans le dessin.

Pour opérer, je commence par ouvrir les robinets R, R′, S, je ferme H et je fais le vide dans les deux cylindres; alors je ferme S, et, enlevant la machine, je fais rentrer le gaz à étudier dans le cylindre A; l'autre cylindre reste vide. J'ouvre H et je comprime le gaz dans A jusqu'à une pression de deux atmosphères, et au moyen de la pompe à mercure je ramène le même gaz dans la petite branche jusque sur un trait très-délié $b$.

Après avoir pris la pression au manomètre et consulté le baromètre, je ferme H, j'estime le vide au baromètre tronqué et je ferme R′.

J'ouvre alors le robinet S, le gaz se répand dans les deux cylindres, la pression retombe à peu près à une atmosphère. Au moyen de la pompe je fais descendre le niveau du mercure dans la grande branche, un peu au-dessous du trait $b$, j'ouvre H, je ramène le niveau du mercure dans la petite branche en $b$ et je prends la différence de niveau dans les deux branches; il n'y a plus qu'à consulter de nouveau le baromètre pour avoir toutes les données nécessaires à la détermination du rapport $\frac{pv}{p'v'}$.

Comme la plus petite différence de température du bain dans les deux phases de l'expérience produirait une erreur considérable, c'est surtout cette erreur qu'il faut chercher à éviter; le plus simple serait sans doute d'opérer dans des liquides bouillants à des températures parfaitement fixes; mais j'ai pu, en réglant convenablement la source de chaleur et le jeu de l'agitateur, obtenir très-exactement la même température dans les deux phases de l'expérience.

Il y aurait à faire une correction relative à la température du gaz contenu dans la partie des tiges qui ne plonge

pas dans le bain d'huile ; mais j'ai pu éviter cette correction au moyen de l'artifice suivant :

Supposons, pour simplifier, les deux cylindres rigoureusement égaux et dans le cylindre A′ le vide parfait ; faisons le volume de la tige $a'$ depuis l'huile jusqu'aux robinets R′ et S égal à celui de la tige $a$, depuis le bain jusqu'au robinet S et au trait $b$, et soit V ce volume commun.

Le gaz est d'abord dans la tige $a$ à la pression 2P, son volume y est V, et il n'y a rien dans la tige $a'$ ; dans la seconde phase de l'expérience, le gaz occupe dans les tiges un volume 2V, mais sa pression est P. C'est donc la même masse de gaz qui est toujours en dehors du bain ; dès lors on peut ne pas en tenir compte, et la masse de gaz sur laquelle on opère dans les cylindres se trouve parfaitement constante. Cela suppose, il est vrai, que le gaz suive rigoureusement la loi de Mariotte, ce qui ne saurait introduire ici d'erreur sensible, le volume des tiges n'étant qu'une très-faible fraction du volume total.

Pour réaliser facilement la disposition précédente, l'une des branches de T′ porte un petit tube en verre dont le volume complète exactement celui de la tige $a'$.

Voici maintenant les résultats que j'ai obtenus :

*Air.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| A 248° | $\frac{pr}{p'r'}$ | = 1,00021 | Moyenne, 1,00026. |
| 251° | » | = 1,00013 | |
| 247° | » | = 0,99980 | |
| 250° | » | = 1,00090 | |
| 320° | » | = 1,00037 | Moyenne, 1,00018. |
| 320° | » | = 1,00000 | |

*Hydrogène.*

$$\left.\begin{array}{lll} \text{A } 250^\circ & \dfrac{pr}{p'r'} & = 0,99994 \\ 252^\circ & \text{»} & = 1,00009 \\ 249^\circ & \text{»} & = 0,99960 \\ 250^\circ & \text{»} & = 0,99984 \end{array}\right\} \text{Moyenne, } 0,99986.$$

J'ai fait quelques expériences à 100 degrés; la moyenne de ces résultats et de ceux de mon premier travail est

1,00011,

de manière que les résultats pour l'air peuvent se résumer ainsi :

*Air.*

$$\begin{array}{lll} \text{A } 0^\circ & \dfrac{pr}{p'r'} & = 1,0015 \\ 100^\circ & \text{»} & = 1,00011 \\ 250^\circ & \text{»} & = 1,00025 \\ 320^\circ & \text{»} & = 1,00018 \end{array}$$

Il est évident que, depuis 100 degrés, les écarts sont de l'ordre des erreurs expérimentales possibles, et qu'on peut dire qu'à partir de cette température jusqu'à 320 degrés l'air suit exactement la loi de Mariotte.

D'un autre côté, le résultat de l'hydrogène à 250 degrés = 0,99986 montre que, pendant une période de 250 degrés, l'écart de ce gaz non-seulement n'a pas diminué, mais s'est plutôt sensiblement rapproché de zéro, de telle sorte que, comme l'air, il s'est rapproché de la loi de Mariotte.

Il résulte de l'ensemble de ces résultats que la loi de Mariotte paraît bien être la loi limite vers laquelle tendent

tous les gaz, quel que soit le signe de leur écart, et non pas un cas particulier, une loi pour ainsi dire de passage qui ne serait rigoureusement observée pour chaque gaz qu'à une distance déterminée de son point de liquéfaction.

J'ai cherché à vérifier par la méthode que je viens de décrire quelques-uns des résultats du travail que j'ai déjà publié sur ce sujet, et dans lequel j'ai déterminé depuis zéro jusqu'à 250 degrés les écarts de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux par différence avec celui de l'air supposé nul depuis 100 degrés; malgré l'extrême différence des méthodes expérimentales, la concordance des résultats a toujours été satisfaisante.

## SUR UNE NOUVELLE ESPÈCE DE CONCRÉTIONS URINAIRES DU BOEUF (LITHURATE DE MAGNÉSIE);

Par le Dr Giorgio ROSTER (de Florence).

Un vétérinaire de Pietra Santa (Italie) avait observé, il y a quelques années, que des bœufs de son pays émettaient de temps en temps avec les urines des calculs qui avaient une apparence bien différente de ceux que l'on trouve chez les herbivores. Le docteur Linoli, auquel on avait montré ces concrétions, frappé de cette particularité, apporta dernièrement à notre laboratoire de Chimie pathologique de Florence quelques-uns de ces calculs en nous priant d'en faire l'analyse.

Je regrette vivement de ne pouvoir donner les renseignements historiques nécessaires sur ces produits morbides. Je les ai demandés et je les attends de la complai-

sance de M. Linoli. On nous disait pourtant que la maladie avait été observée chez les bœufs qui travaillaient le plus, et à qui l'on donnait pour fourrage de jeunes tiges de maïs en fleur.

Les calculs qu'on nous avait remis étaient divers de forme et de volume (*fig.* 1). Le plus gros, qui pesait $1^{gr},02$, était long de 25 millimètres avec un diamètre de 8; le plus petit n'avait que 6 millimètres de longueur sur 5 de diamètre, et pesait seulement $0^{gr},15$. Ils étaient très-légers; cependant ils ne surnageaient pas l'eau. Leur couleur était jaune paille, tantôt clair, tantôt d'un gris plus ou moins foncé. Leur forme variait beaucoup; en général, ils se montraient allongés avec des extrémités arrondies. Cassés, ils n'offraient dans leur structure interne aucun signe de stratifications visibles; mais la matière, d'apparence cristalline bien marquée, était compacte et presque serrée. Par la simple pression des doigts on ne pouvait ni les déformer ni les rompre; mais, au contraire, il était facile de les réduire en poudre dans un mortier.

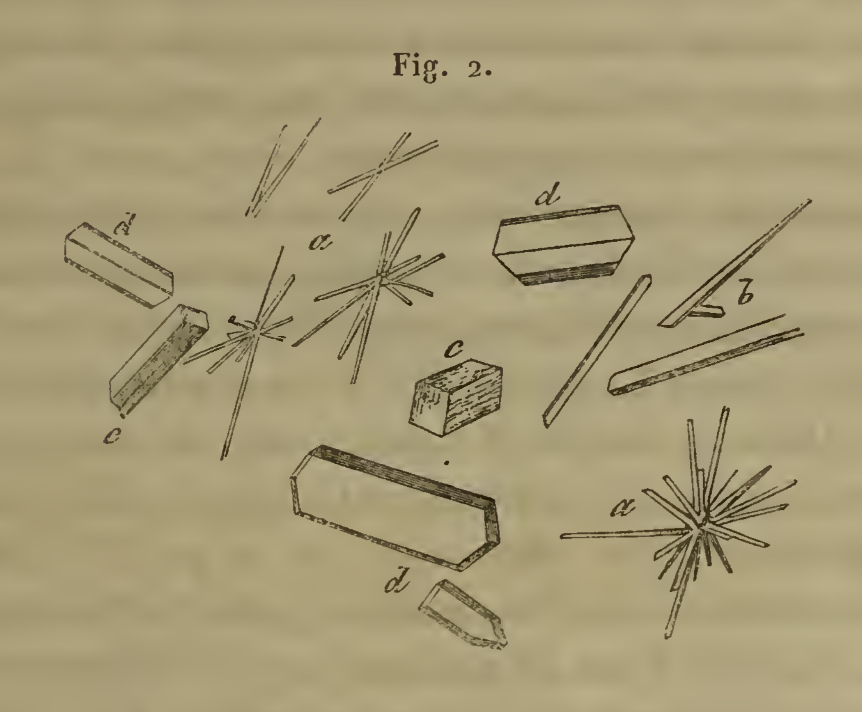
Fig. 1.




L'observation microscopique faite sur des fragments et sur la matière en poudre faisait voir une masse de cristaux (*fig.* 2) parfois intacts, en forme de prismes à quatre pans, transparents, tantôt très-minces, *a*, *b*, tantôt plus gros, *c*, *d*, dont les extrémités se terminaient par deux faces

comme dans l'acide hippurique. On voyait encore des cristaux isolés qui avaient de l'analogie avec les cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien, comme on peut les rencontrer dans l'acide hippurique, lorsque la séparation a eu lieu très-lentement. Presque tous les cristaux se montraient groupés et collés ensemble par leurs grandes faces.

Fig. 2.




L'apparence très-singulière qu'offraient ces calculs, leur structure cristalline bien marquée faisaient prévoir tout de suite qu'on se trouvait en présence d'un cas très-intéressant.

Quelques essais préalables, pratiqués sur la substance brute, servirent à confirmer non-seulement cette opinion, mais démontrèrent que les calculs étaient presque entièrement composés d'une matière cristalline qui résultait d'un acide organique azoté en combinaison avec de la magnésie. Quelques petites traces de carbonate de chaux et de mucus étaient mêlées avec le sel de magnésie.

Ces résultats indiquaient d'abord que la manière la plus sûre d'arriver à la connaissance de la nature de l'acide qui salifiait la magnésie consistait à en pratiquer l'analyse

élémentaire ; et comme j'allais partir pour Zurich pour travailler dans le laboratoire chimique de l'École Polytechnique, je saisis cette occasion avec empressement. Le professeur Wislicenus, auquel je montrai mes calculs, les trouva très-curieux, uniques en leur genre, et dignes du plus haut intérêt.

La première supposition qu'on pouvait faire sur la nature de la matière cristalline de ces calculs, c'était de la regarder comme de l'hippurate de magnésie, et l'analyse fut pratiquée dans cette supposition.

Pour avoir la matière pure nécessaire à l'analyse, qui fut pratiquée sur le sel de magnésie, on broya les calculs dans un mortier, et la poudre fut d'abord traitée avec de l'eau froide, puis à 40 degrés. Il n'y eut pas de solution apparente. Alors on chauffa le liquide, et la matière parut se dissoudre très-près de l'ébullition. Le liquide filtré s'écoula très-limpide et laissa seulement sur le papier quelques grains d'une matière qu'on reconnut pour du carbonate de chaux. Le liquide filtré, abandonné au refroidissement, déposa bientôt beaucoup de matière cristalline bien visible à l'œil nu, et qui montra, à l'observation microscopique, de magnifiques cristaux transparents, quelques-uns en aiguilles, mais la plupart en prismes rhomboïdaux droits, terminés parfois par deux pans.

La matière cristalline, qui s'était déposée en notable quantité, après le refroidissement, fut jetée sur un filtre et lavée plusieurs fois avec de l'eau froide; après quoi on pouvait la croire assez pure pour servir à l'analyse. De nouvelles quantités de matière furent retirées des eaux mères par évaporations et cristallisations successives.

Quelques essais préliminaires furent d'abord pratiqués sur cette matière.

Elle était insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Brûlée avec de la chaux sodée, elle dégagea de l'ammoniaque ;

exposée sur une plaque de platine à la flamme directe, elle devint noire, fondit et brûla sans flamme avec odeur caractéristique de sucre brûlé ou de caramel, et avec développement de vapeurs acides. Le résidu de la combustion était une cendre blanche, poreuse, très-légère, soluble dans l'eau, sans réaction alcaline, qui n'était autre chose que de la magnésie. Enfin, la matière essayée pour voir si elle contenait du soufre, les résultats furent négatifs.

A cause de la petite quantité de matière à notre disposition, il nous était impossible de faire d'autres essais qualitatifs, de manière que, ayant laissé à part une petite portion de substance pour la recherche de l'acide, on destina l'autre à des analyses élémentaires qui fournirent les résultats ci-dessous :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{29}$ | 348 | 49,15 |
| $H^{36}$ | 36 | 5,09 |
| $Az^{2}$ | 28 | 3,95 |
| Mg | 24 | 3,39 |
| $O^{17}$ | 272 | 38,42 |
| | 708 | 100,00 |

| I. | II. | III. | IV. | V. | Moyenne. |
|---|---|---|---|---|---|
| 48,90 | 49,19 | 49,40 | » | » | 49,13 |
| » | 5,06 | 4,98 | » | » | 5,02 |
| » | » | » | 3,71 | 3,68 | 3,70 |
| 3,76 | 3,48 | 3,40 | » | » | 3,56 |
| » | » | » | » | » | 30,59 |
| | | | | | 100,00 |

La formule $C^{30} H^{36} Az^{2} Mg O^{17}$ contiendrait 50 pour 100 de carbone. Dans la plupart de nos analyses on se rapproche de la formule $C^{30} H^{36} Az^{2} Mg O^{18}$.

Celle-ci réclame :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{30}$ .............. | 360 | 48,91 |
| $H^{36}$ .............. | 36 | 4,89 |
| $Az^{2}$ .............. | 28 | 3,81 |
| Mg .............. | 24 | 3,26 |
| $O^{18}$ .............. | 288 | 39,13 |
| | 736 | 100,00 |

et par conséquent provisoirement on doit lui donner la même valeur qu'à la formule $C^{30} H^{36} Az^{2} MgO^{17}$.

Fig. 3.




Pour avoir l'acide séparé de la magnésie, on fit dissoudre le sel dans une suffisante quantité d'eau, acidifiée avec de l'acide chlorhydrique. Au bout de vingt-quatre heures, une matière blanche s'était séparée du liquide sous forme de petites pelotes : c'était l'acide libre. On le recueillit sur un filtre, et, après l'avoir lavé avec de l'eau froide, on le fit dissoudre dans l'eau bouillante, puis cristalliser de nouveau, et dissoudre encore dans l'alcool bouillant, qui, abandonné à l'évaporation lente, fournit, après deux jours, une suffisante quantité de cristaux (*fig.* 3) en fines

aiguilles *a*, délicats, demi-transparents et réunis en faisceaux et en groupes divergents des deux côtés *b*.

Le point de fusion du nouvel acide fut trouvé par trois expériences respectivement à 205 degrés, 204°,5 et 204°,5. Une première expérience, lorsque la matière n'était pas encore bien purifiée, avait donné 200 degrés. L'acide se montrait assez soluble dans l'eau et l'alcool bouillants, très-peu soluble à froid, et insoluble tout à fait dans l'éther.

Malheureusement, comme je viens de le dire, je n'avais pour mes essais qu'une petite quantité de matière. Aussitôt que je pourrai m'en procurer, je me propose de faire les études nécessaires sur le nouvel acide, auquel doit convenir une des formules suivantes

$$C^{29} H^{38} Az^2 O^{17}$$

ou bien

$$C^{30} H^{38} Az^2 O^{18}$$

et, dans le dernier cas peut-être,

$$C^{15} H^{19} Az O^9.$$

Le nouvel acide peut être appelé *acide lithurique*, et alors les concrétions analysées se composent de lithurate de magnésie.

# SUR LES COUCHES LIQUIDES A LA SURFACE DES CORPS SOLIDES;

PAR M. G. QUINCKE.

Dans le numéro du mois d'avril des *Annales*, M. Duclaux [1] cite les expériences dans lesquelles j'ai fait passer, par compression, de l'alcool étendu à travers un cylindre en argile mouillé avec de l'eau distillée [2]. J'ai trouvé que le fluide sortant avait un poids spécifique plus faible que le fluide primitif (en ne tenant pas compte, bien entendu, de la première portion, qui pouvait être altérée par l'eau contenue dans la paroi).

M. Duclaux a répété sans succès cette expérience, et il croit à une erreur de ma part, parce qu'une paroi tellement mince ne saurait avoir changé à tel point la composition du liquide.

Je dois lui répondre qu'il est facile de comprendre que le succès de l'expérience puisse dépendre de la nature de la surface et de la grandeur des pores de la paroi, ainsi que de la vitesse avec laquelle le liquide la traverse. Il n'est donc pas surprenant que des expériences faites avec d'autres parois et dans d'autres circonstances puissent donner des résultats différents.

J'ai annoncé plus tard [3] que la quantité d'eau qui, sous la même pression, passe dans l'unité de temps à travers une telle paroi, diminue à mesure que la durée de l'expérience augmente, et j'explique ce fait en disant que les

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXV, p. 484.
(2) *Ann. de Pogg.*, t. CX, p. 60; 1860.
(3) *Ann. de Pogg.*, t. CVII, p. 21; 1859.

particules de terre emportées par le liquide bouchent les pores. M. Duclaux ne trouve pas vraisemblable cette explication, et il en cherche la raison dans la formation d'une couche liquide contre la paroi solide, couche qui va constamment en augmentant.

Si cette dernière explication était la vraie, il ne serait pas possible, comme je l'ai déjà montré en 1859, à l'endroit cité précédemment, que la résistance électrique d'une plaque d'argile mouillée pût augmenter avec la durée du passage, et la quantité de fluide qui la traverse ne pourrait pas augmenter, lorsque l'appareil n'a pas fonctionné pendant quelque temps et que le fluide est resté immobile dans les pores de la paroi. Du reste, il serait inexplicable aussi pourquoi des plaques d'argile, faiblement chauffées, montrent à un plus haut degré la diminution de la quantité de liquide qui les traverse que des plaques plus fortement chauffées ([1]).

En même temps, je ferai remarquer que je ne nie en aucune façon l'absorption du liquide ou la formation d'une couche moins mobile à la surface des corps solides, puisque déjà M. Bède ([2]), dans des expériences semblables à celles que décrit M. Duclaux dans son intéressant Mémoire, a montré l'existence d'une pareille couche et a fait voir de plus que son épaisseur dépend de la courbure de la paroi solide.

Wilhelmy ([3]) est d'ailleurs arrivé au même résultat par des méthodes tout à fait différentes.

Plus loin, M. Duclaux montre, par une série d'expériences très-intéressantes, que le temps dans lequel un volume dé-

---

([1]) *Ann. de Pogg.*, t. CX, p. 48; 1860.

([2]) *Mémoires couronnés et des Savants étrangers de Bruxelles*, t. XXX, p. 143-154; 1860.

([3]) *Ann. de Pogg.*, t. CXXII, p. 9; 1864.

terminé d'eau traverse une paroi poreuse, peut diminuer ou augmenter par l'addition de sels, et il fait remarquer spécialement que le temps diminue pour un diaphragme d'argile, en ajoutant de petites quantités de sel marin à l'eau distillée. Je me permettrai de faire remarquer qu'il y a douze ans déjà j'ai démontré pour un diaphragme en argile cuite que la durée de passage diminue par l'addition du sel marin à l'eau, et qu'elle augmente en ajoutant de l'alcool ; j'ai signalé aussi l'existence de la couche liquide qui accompagne la paroi de la substance poreuse et qui possède un degré de concentration différent de celui du liquide qui a traversé.

La mobilité de l'eau distillée dans les tubes de verre se trouve très-considérablement modifiée par une petite quantité dissoute de la matière de la paroi, et j'ai expressément démontré par des méthodes électriques avec quelle force la couche liquide adhère à la paroi de verre ([1]).

Je crois, par conséquent, que les résultats et les considérations auxquels M. Duclaux a été conduit par ses intéressantes expériences ne diffèrent pas autant de ceux d'autres observateurs sur le même sujet que cela peut paraître au premier abord.

Wurtzbourg, le 10 août 1872.

---

([1]) *Ann. de Pogg.*, t. CXIII, p. 518 à 553; 1861.

# MÉMOIRE SUR L'ALTÉRATION DES EAUX SULFUREUSES DES EAUX-BONNES AU CONTACT D'UN AIR LIMITÉ ;

PAR LOUIS MARTIN,
Ingénieur des Mines.

---

L'un des problèmes essentiels de l'art de l'ingénieur appliqué à l'hydrologie consiste à amener les eaux minérales, et en particulier les eaux sulfureuses, sur le lieu d'emploi, sans qu'elles aient subi d'altération.

Quand l'eau est administrée en boisson, la solution est aisée; il suffit en effet de mettre l'eau à l'abri du contact de l'air et de s'opposer à son refroidissement : double but que l'on atteint d'ordinaire en plaçant la buvette au voisinage immédiat du griffon.

Mais il n'en est plus de même toutes les fois que l'eau est destinée à des emplois qui supposent l'existence d'un réservoir où elle puisse être accumulée en volume suffisant, c'est-à-dire toutes les fois qu'elle est administrée en bains ou en douches. On n'a point encore trouvé de moyen simple et pratique qui permette de soustraire l'eau au contact de l'air dans un réservoir qui doit être tour à tour plein et vide. Dans ces alternatives, l'eau sulfureuse subit nécessairement l'action de l'oxygène atmosphérique; mais elle la subit dans des circonstances particulières, en ce sens qu'elle est en contact avec un air *limité*, c'est-à-dire avec un air qui ne se renouvelle point, ou qui du moins ne se renouvelle qu'avec lenteur et difficulté.

J'ai été frappé de voir en effet que, dans les réactions dont nos réservoirs sont le théâtre, comme dans plusieurs expériences sur lesquelles l'attention a été récemment appelée, l'air *non renouvelé* paraît devenir rapidement inac-

tif, lors même qu'il contient une proportion d'oxygène bien supérieure à celle que la théorie indique comme suffisante. Cette condition de non-renouvellement, qui est la définition d'une atmosphère limitée, a donc une importance plus grande qu'on n'aurait pu le soupçonner tout d'abord.

Ainsi, dans les réservoirs, l'eau est exposée à des altérations que l'on ne peut pas éviter. Dès lors se présente la nécessité de faire une étude minutieuse de ces altérations, afin d'arriver à une connaissance approfondie du médicament employé; car il diffère essentiellement, par sa constitution chimique, de l'eau prise à la buvette. Ce sont en effet les sels que la médecine considère comme les plus importants qui sont de préférence atteints par l'action altérante de l'atmosphère; les sels sulfureux, les sels à réaction alcaline, soit qu'ils appartiennent à la constitution primitive de l'eau minérale, soit qu'ils résultent de sa dégénérescence même, forment la partie altérable et mobile de la minéralisation. Et ne peut-on pas penser que cette altérabilité est précisément une des conditions de leur efficacité thérapeutique, parce qu'elle les adapte d'avance à l'action élective des organes?

L'étude des eaux sulfureuses modifiées par le contact de l'air est encore intéressante à un autre point de vue. En supposant que l'on imaginât un appareil qui permît d'emmagasiner l'eau à l'abri de l'oxygène, il est douteux que la médecine se félicitât de ce résultat, qui viendrait annuler toute sa tradition et jeter entre les mains du médecin un instrument nouveau, inconnu, dont les effets pourraient être très-différents de ceux qui ont été reconnus et étudiés jusqu'ici. C'est avec l'eau altérée des réservoirs que les bains des Eaux-Bonnes produisent des effets énergiques et profonds; ce mode de traitement a pris une importance toute nouvelle depuis que M. Pidoux a été appelé à l'inspection des Eaux-Bonnes; est-ce au moment où de nombreuses et savantes observations ont fait connaître l'utilité

et la puissance d'un médicament qu'il serait opportun d'en changer la nature, sous prétexte de faire mieux?

Il faut signaler encore deux autres modes d'emploi des eaux sulfureuses qui peuvent donner lieu à des recherches au point de vue des altérations : je veux parler de l'eau embouteillée et de l'eau pulvérisée. L'étude des phénomènes de la pulvérisation est encore à faire, bien que des expériences récentes aient jeté un premier jour sur ces réactions en montrant dans le principe sulfureux des eaux sulfuro-sodiques une stabilité inattendue. Quant à l'embouteillage, il donne lieu à une série de réactions hautement compliquées, et dont l'étude est rendue très-délicate par le faible volume sur lequel on est obligé d'opérer. Les expériences que j'ai entreprises à ce sujet ne sont point terminées, et je ne m'occuperai dans ce travail que des réservoirs et des bains.

Les résultats que j'ai obtenus sont, d'ailleurs, particuliers aux Eaux-Bonnes. Un jour, sans doute, les eaux sulfureuses des Pyrénées seront classées en groupes naturels, d'après le triple caractère de leur gisement géologique, de leur constitution chimique et de leurs propriétés médicales. Ces trois ordres de recherches devront concorder dans leurs résultats quand l'étude sera complète. Peu de travaux, il est vrai, ont été faits encore dans ce sens; je crois être parvenu, avec mon ami M. Garrigou, à définir un de ces groupes au point de vue géologique, comme il l'était déjà au point de vue chimique (Ax, Luchon, etc.); je pense aussi pouvoir démontrer plus tard que les Eaux-Bonnes formeront dans cette classification une sorte de *point singulier*, type unique pour le géologue, comme il l'est pour le chimiste et le médecin.

Cette étude, en quelque sorte différentielle des types pyrénéens d'eaux sulfureuses, est d'autant plus difficile, que l'analyse semble au premier abord leur attribuer une composition chimique presque semblable. Toutes les sources

contiennent à peu près les mêmes quantités totales de sels [1]; ce sont les mêmes éléments qui y figurent, et dans des proportions peu variées. C'est dans le mode de groupement des sels que paraissent résider les distinctions. Ainsi M. Filhol a caractérisé au point de vue chimique les eaux de Luchon et celles d'Ax, en montrant que, bien que sulfurées sodiques, elles contiennent de l'acide sulfhydrique libre; ainsi l'alcalinité prononcée des eaux des Pyrénées-Orientales, l'alcalinité presque nulle des eaux de Luchon, Eaux-Bonnes, etc., sont comme le cachet d'une origine différente.

Les caractères distinctifs des Eaux-Bonnes paraissent être les suivants : 1° la coexistence, indiquée par M. Filhol, d'un peu de sulfure de calcium avec le sulfure de sodium; 2° la proportion élevée, typique, du chlorure de sodium et des sels de chaux; 3° l'absence de toute alcalinité, en dehors de celle qui est due au sulfure alcalin, toutes les fois que l'eau n'a pas subi le contact de l'air.

Mais l'idée générale qui devra présider à ces recherches comparatives, et prévenir des conclusions précipitées, c'est que, dans une eau minérale donnée, on ne doit point considérer isolément tel ou tel des sels contenus : ce n'est ni la nature individuelle des substances minéralisantes, ni leurs proportions absolues qui peuvent définir sa constitution, c'est leur ensemble. L'eau sulfureuse est un tout qu'il ne faut pas scinder, un agrégat qu'il faut étudier dans sa complication; c'est ce que l'éminent inspecteur des Eaux-Bonnes a énergiquement exprimé quelque part : « Les eaux minérales naturelles ont tous les caractères de liquides organisés et vivants : ce sont des médicaments animés [2]. »

---

(1) Les Eaux-Bonnes font pourtant exception, à cause de la proportion anomale de chlorure de sodium qu'elles contiennent.

(2) Pidoux, *Principes de thérapeutique thermale. — Expérimentation des eaux minérales sur l'homme sain*, p. 17.

S'il en est ainsi, un des moyens les plus féconds pour la distinction rationnelle de ces composés intéressants ne sera-t-il pas l'étude de leurs altérations sous l'influence d'agents modérés qui les modifient sans les détruire? C'est ainsi que M. Berthelot a ouvert à la Chimie organique des voies nouvelles, lorsqu'il a érigé en méthode l'emploi des décompositions mesurées; c'est ainsi que des corps isomères trahissent leur constitution dissemblable par la dissimilitude de leurs produits d'altération. Sous ce rapport, la Chimie hydrologique est sœur de la Chimie organique, et je suis convaincu que, si l'on étudie les réactions secondaires qui se passent dans les autres eaux sulfureuses des Pyrénées, on trouvera des réactions très-distinctes de celles que je vais décrire pour les Eaux-Bonnes, et l'on aura ainsi une base rationnelle pour la différentiation des divers types.

Avant d'arriver aux résultats de mes recherches, il est nécessaire de bien poser le problème que j'avais à résoudre, et pour cela de rappeler ce que l'on savait déjà sur l'altération des eaux sulfureuses en général et le peu qu'il restait à faire pour définir le cas particulier des Eaux-Bonnes; il est nécessaire, en outre, de donner des explications détaillées sur les méthodes que j'ai suivies, afin de justifier du degré d'approximation obtenu et de mesurer le degré de certitude des résultats. Mes conclusions ne sont point basées sur une réaction chimique nouvelle, mais sur un nouveau mode de discussion des analyses, appliqué à un grand nombre d'essais. — Quelques chimistes n'accueilleront pas sans préventions des résultats obtenus par les méthodes sulfhydrométriques; M. Filhol, qui a le plus contribué à donner à ces méthodes la perfection dont elles sont susceptibles aujourd'hui, les considère comme un instrument dangereux entre les mains d'un chimiste inexpérimenté [1]; j'entrerai

---

[1] Filhol, *Recherches sur l'alcalinité comparée des eaux sulfureuses des Pyrénées*, p. 4.

donc dans des détails préliminaires qui pourraient, sans ces motifs, paraître minutieux.

On admet généralement aujourd'hui que, dans les eaux sulfurées sodiques, le soufre existe à l'état de monosulfure de sodium. — C'est M. Filhol, dont le nom est inévitable en ces matières, qui a établi définitivement ce point fondamental dans ses *Recherches sur les eaux des Pyrénées*. Aux arguments décisifs qu'il a présentés, l'étude même des altérations des principes sulfureux pourra en ajouter un nouveau. Cependant l'acide sulfhydrique existe à l'état libre dans certaines eaux, telles que Luchon et Ax; l'altération de ces eaux sulfureuses se fait suivant une loi différente.

Pour doser le monosulfure (ou l'acide sulfhydrique), on sait que Dupasquier avait proposé l'emploi d'une solution titrée d'iode dans l'alcool, le liquide à essayer, additionné d'un peu de colle d'amidon, ne prenant la coloration bleue permanente que lorsque le soufre a été déplacé par l'iode, équivalent pour équivalent. M. Filhol a montré que ce procédé offrait de nombreuses causes d'erreur, et lui a porté dernièrement un coup définitif, en établissant qu'en présence des sels alcalins l'iode réagissait sur l'alcool et donnait lieu à la formation d'une certaine quantité d'iodoforme. Il a remplacé la teinture alcoolique de Dupasquier par une solution aqueuse d'iodure de potassium, qui sert de véhicule à l'iode.

Avec le procédé ainsi modifié, et en employant une liqueur décime, on peut arriver à une sensibilité très-grande. J'ai recherché avec soin quel était le titre qu'il convenait d'adopter dans mes expériences. J'ai trouvé que les meilleures conditions étaient réunies lorsque la liqueur normale contenait 2 dixièmes de milligramme d'iode par division de la burette, et que l'on opérait sur un demi-litre d'eau sulfureuse. La liqueur est préparée en dissolvant 2 grammes à $2^{gr},5$ d'iodure de potassium dans 50 ou 60 centimètres cubes d'eau; après dissolution, on ajoute 1 gramme d'iode

qui se dissout rapidement à froid; puis on étend d'eau jusqu'à ce que le volume total soit de 500 centimètres cubes. La burette est, d'ailleurs, graduée en dixièmes de centimètre cube.

Avec une liqueur plus concentrée, on a naturellement une sensibilité moindre; avec une liqueur plus étendue, le moment de l'apparition du bleu permanent devient moins précis, et l'incertitude peut s'élever à deux ou trois divisions de la burette; dès lors l'approximation reste la même. Quant au volume de la liqueur essayée, il importe de ne pas le prendre trop faible, parce que l'erreur de jaugeage devient relativement plus importante, ainsi que l'erreur de lecture; mais, lorsque ce volume est supérieur à un demi-litre, j'ai observé que la durée plus longue de l'opération amenait une légère cause d'erreur par suite de l'action de l'air sur le liquide en expérience.

Pour obtenir des liqueurs titrées avec une grande exactitude, j'ai recours à un moyen détourné. La pesée de l'iode est difficile, à cause de sa volatilité et de son action rapide sur le papier et les métaux. De plus, l'iodure de potassium contient fréquemment un peu de potasse libre qui affaiblit le titre de la liqueur en absorbant de l'iode. Je me borne toujours à peser approximativement 1 gramme d'iode, et après avoir préparé la liqueur normale je me sers, pour en déterminer le titre exact, d'une dissolution d'hyposulfite de soude, qu'il est facile de titrer avec grande précision, en se servant d'hyposulfite bien cristallisé et bien pur ($NaO.S^2O^2 + 5HO$). 2 équivalents d'hyposulfite absorbent 1 équivalent d'iode. Je dirige, d'ailleurs, l'essai de manière à y employer 300 à 400 divisions de la burette, de sorte que l'erreur de lecture est annulée.

La liqueur normale ainsi préparée peut se conserver des mois entiers, dans des flacons bien bouchés, sans que le titre en soit altéré. Néanmoins, j'ai toujours eu le soin de vérifier le titre des liqueurs, toutes les fois que je m'en suis

servi, qu'elles fussent ou non récemment préparées. Je ferai remarquer, d'ailleurs, que lors même que le titre absolu de mes liqueurs n'eût pas été tout à fait exact, la loi à laquelle je suis parvenu n'en serait aucunement infirmée, comme on pourra s'en assurer; il n'y figure que des rapports, et il suffit que chaque série d'essais ait été faite avec une seule liqueur, ce qui a toujours eu lieu.

Avec un peu d'habitude, on arrive très-bien à avoir toujours des essais concordant à une division près; du reste j'ai répété au moins une fois chaque essai, et je n'ai admis comme exacts que ceux dans lesquels les deux épreuves s'accordaient à une division près.

Lorsqu'on opère sur du monosulfure de sodium, on arrive à une approximation très-grande. L'erreur, étant au plus de $0^{gr},0002$ sur l'iode, est au plus de $0^{gr},000025$ ou $\frac{1}{40}$ de milligramme sur le soufre, puisque l'équivalent du soufre est à peu près 8 fois moindre. Comme on opère sur un demi-litre, l'erreur par litre est inférieure au demi-dixième de milligramme. J'ai donc pu considérer comme exact le chiffre des dixièmes de milligramme, tout en indiquant, quand il y avait lieu, les demi-dixièmes.

Pour calculer la quantité de soufre équivalente à l'iode employé, il est commode, lorsqu'on a un grand nombre de transformations de ce genre à faire, de considérer le rapport des équivalents du soufre et de l'iode comme égal à $\frac{1}{8}$ au lieu de $\frac{200}{1586,5}$. Il est facile de s'assurer que le chiffre des dixièmes de milligramme n'en est pas affecté. Il suffit donc de diviser par 8 le poids de l'iode employé pour avoir le poids de soufre équivalent contenu à l'état de monosulfure.

Je n'insisterai pas, d'ailleurs, sur toutes les précautions à prendre pour l'essai en lui-même : opérer rapidement, éviter le *barbotement* de l'air dans l'eau pendant le jaugeage; opérer toujours à la même température, et en général dans des conditions constamment identiques.

Réduite à ces termes, la sulfhydrométrie serait une méthode très-simple et très-rapide; mais les monosulfures ne sont pas les seuls sels qui absorbent de l'iode avant que la coloration bleue de l'amidon devienne permanente. D'autres sels jouissent de cette propriété : ce sont les carbonates et silicates alcalins, les sulfites et hyposulfites; en outre, les polysulfures, s'il en existe dans le liquide, donnent lieu à une erreur sur le calcul du soufre correspondant à l'iode employé. Or ces sels perturbateurs sont précisément ceux qui se produisent dans les altérations spontanées de l'eau minérale au contact de l'air; il est donc important de rappeler les moyens de correction, qui sont dus à M. Filhol, puisque ces moyens de correction seront précisément mes moyens d'analyse.

Pour corriger l'erreur due au carbonate et au silicate de soude, après avoir fait un premier essai, on additionne de chlorure de baryum, en léger excès, un nouveau volume d'eau sulfureuse; l'iode absorbé dans ce nouvel essai est absorbé seulement par les sels sulfureux.

Quant aux sulfites et hyposulfites, on détermine l'iode qu'ils absorbent en désulfurant une troisième prise d'essai avec un faible excès d'acétate de zinc. On filtre, pour séparer le sulfure de zinc, les hydrosilicates et hydrocarbonates de zinc, et l'on n'a plus dans la liqueur que les sulfites et hyposulfites. La filtration est indispensable; car le sulfure de zinc récemment précipité se comporte vis-à-vis de l'iode comme un sulfure soluble.

M. Filhol a montré que l'on pourrait désulfurer l'eau, complétement et en quelques instants, à l'aide du sulfate de plomb. Cette réaction remarquable a été aussi utilisée dans mes recherches, mais le sulfate de plomb ne précipite pas les carbonates et silicates alcalins; or, ceux-ci n'absorbant pas la même proportion d'iode, suivant qu'ils sont ou non en présence des sulfures alcalins (Filhol), les essais ne seraient plus comparables entre eux, si l'on ne joignait

l'emploi du chlorure de baryum à celui du sulfate de plomb.

En définitive, après avoir fait trois essais, on connaît :

1° L'iode absorbé par les silicates et carbonates;

2° L'iode absorbé par les sulfites et hyposulfites;

3° Par différence, l'iode absorbé par les sulfures et les polysulfures.

Telles sont les données de la sulfhydrométrie; il s'agit de les discuter et de voir les conséquences que l'on en peut tirer.

Quand on opère sur un monosulfure, l'iode déplace le soufre équivalent pour équivalent :

$$NaS + I = NaI + S.$$

Mais quand la liqueur contient un polysulfure, la réaction se passe toujours entre 1 équivalent d'iode et 1 équivalent de sodium, et la proportion du soufre déplacé s'élève avec le degré du polysulfure (Filhol) :

$$NaS^n + I = NaI + S^n.$$

Ainsi, dans le cas d'un polysulfure de degré $n$, l'erreur commise en appliquant le calcul ordinaire serait de $n - 1$ équivalents de soufre, par équivalent d'iode employé ou de sodium. En d'autres termes, en divisant le poids d'iode équivalent à la quantité réelle de soufre contenue dans la liqueur (si l'on pouvait la connaître d'avance) par le poids d'iode réellement employé, on aurait le degré du polysulfure.

Avec les sulfites, la réaction est très-simple; on sait qu'il se forme des acides sulfurique et iodhydrique. L'eau figure dans la réaction :

$$NaO, SO^2 + I + HO = NaO, SO^3 + HI.$$

En présence de l'hyposulfite de soude, il se forme du pentathionate :

$$2(NaO, S^2O^2) + I = NaI + NaO, S^4O^5.$$

J'ai vérifié bien des fois cette relation importante ; elle montre qu'à un seul équivalent d'iode absorbé correspond 1 équivalent de soufre à l'état d'hyposulfite. Il faut donc quatre fois plus d'iode pour la même quantité de soufre dans le cas du sulfite que dans le cas de l'hyposulfite.

Cela posé, si l'on savait d'avance que l'eau ne contient, parmi les sels appartenant à ces deux groupes, sulfites et hyposulfites d'une part, sulfures et polysulfures de l'autre, qu'un sel unique pris dans chacun de ces groupes, on pourrait, des essais sulfhydrométriques, déduire aisément la nature et la proportion des principes sulfureux qui existent dans l'eau minérale altérée ; mais jusqu'à présent on n'a fait aucune recherche dans ce sens ; on s'est borné, soit à indiquer la quantité d'iode absorbée par chacun des groupes de sels, soit à calculer la quantité de monosulfure de sodium correspondant à l'indication de l'essai : dans aucun cas on n'a pu arriver à la formule du polysulfure formé.

Le problème que je me suis posé était donc de rechercher si, dans le cas particulier des Eaux-Bonnes, on pouvait déterminer exactement la nature et la proportion des sels sulfureux contenus dans l'eau dégénérée. Je crois l'avoir résolu complétement, par la simple discussion d'un grand nombre d'analyses, sans autres données que celles des essais sulfhydrométriques comparés à la composition initiale de la source.

Ce n'est pas que je considère le problème du dosage direct de ces sels comme insoluble. Dès à présent, je puis indiquer la méthode que j'ai déjà tenté d'appliquer à cette recherche, bien que mes expériences soient encore incomplètes. Cette méthode est basée sur la chlorométrie, mais c'est une tâche longue et difficile que de plier la chlorométrie aux exigences minutieuses d'une analyse qui porte, pour ainsi dire, sur des infiniment petits. Toutefois, ce

n'est qu'une question de sensibilité; car on conçoit immédiatement que l'essai chlorométrique, combiné avec l'essai sulfhydrométrique, donnerait l'analyse complète d'un mélange de sulfites et d'hyposulfites; il en serait sans doute de même pour le mélange d'un sulfure et d'un polysulfure, car les quantités d'oxygène absorbées par ces différents sels sont inégales. La solution serait donnée par deux équations entre deux inconnues.

Quoi qu'il en soit, et tout en me réservant ce mode direct d'établir la formule de l'altération des eaux sulfureuses de Bonnes, je puis, dès à présent, établir suffisamment les proportions suivantes :

1° Il ne se dégage point de soufre à l'état d'acide sulfhydrique.

2° Tout le soufre du monosulfure de sodium passe, sous l'influence d'un air limité, à l'état de bisulfure de sodium et d'hyposulfite de soude.

3° Il ne se forme jamais de sulfite ni de polysulfure d'un degré plus élevé que le bisulfure.

Ces trois propositions sont contenues implicitement dans une seule formule, qui représente avec une exactitude absolue les résultats des nombreux essais auxquels je me suis livré.

Je mesure d'abord la sulfuration de la source, et je calcule la quantité de *soufre* contenu à l'état de sulfure de sodium; je le représente par S.

D'après l'iode absorbé par l'eau altérée, après désulfuration par l'acétate de zinc, je calcule la quantité de *soufre* correspondante et supposant qu'il soit *en totalité* à l'état d'hyposulfite, c'est-à-dire, en supposant que l'eau ne renferme point de sulfite; je la représente par $\sigma$.

Enfin, d'après l'iode absorbé par les sulfures seuls, je calcule le soufre correspondant comme s'il était à l'état de monosulfure; je représente le résultat par $s$, et j'appelle $x$ le rapport qui existe entre les nombres d'équivalents de

soufre et de sodium contenus dans les sulfures; de telle sorte que $sx$ représentera le poids réel de soufre contenu dans ces mêmes sulfures.

S'il est vrai qu'il ne se dégage point du soufre à l'état d'acide sulfhydrique, on aura

$$\sigma + sx = S.$$

Or l'expérience donne invariablement $x = 2$, *quel que soit le degré d'altération* de l'eau considérée, c'est-à-dire quelle que soit la proportion relative d'hyposulfite et de polysulfures.

En d'autres termes, *la somme du soufre contenu à l'état d'hyposulfite, et du double du soufre indiqué pour les sulfures par l'essai sulfhydrométrique, reproduit constamment le soufre total de la source*, à un dixième de milligramme près.

Les réactions se passent donc comme si l'eau ne contenait qu'un mélange de bisulfure de sodium et d'hyposulfite de soude. Il est évident que ce résultat pourrait se produire fortuitement, lors même que telle ne serait pas la composition réelle de l'eau; mais si cette loi se vérifie dans un grand nombre d'essais, et pour des proportions très-variées de bisulfure et d'hyposulfite, elle ne peut être que l'expression d'un fait chimique constant.

Il faut bien remarquer en effet que, si l'eau renfermait une proportion quelconque de sulfite, la quantité d'iode absorbée par ce sel étant quatre fois plus élevée que celle qui correspond à l'hyposulfite, l'erreur venant de ce chef serait considérable; la valeur attribuée à $\sigma$ serait trop forte; on devrait donc retrouver une somme plus forte que le soufre total de la source, à moins qu'une partie du soufre ne se fût dégagée à l'état d'acide sulfhydrique. Or on sait qu'il ne se dégage point d'acide sulfhydrique en proportion appréciable, sans quoi les réservoirs et les caniveaux contiendraient certainement des croûtes et des

cristaux de soufre qui n'ont jamais été observés aux Eaux-Bonnes; de plus, il faudrait admettre que cette compensation des deux erreurs a lieu, quelles que soient les valeurs relatives de $\sigma$ et de $s$, ce qui est contraire à toutes les lois de la probabilité ([1]).

Je n'ai pas l'intention de donner ici une énumération fastidieuse de résultats numériques; mais je choisirai quelques exemples qui montreront comment cette loi se vérifie dans des conditions très-diverses. Je montrerai aussi comment j'ai pu, à l'aide de cette loi, déterminer la composition réelle d'un *bain préparé,* problème beaucoup plus difficile et en même temps plus utile pour le médecin.

Mais, avant d'arriver aux chiffres, il est nécessaire de donner quelques indications sur les sources essayées et sur l'installation des réservoirs; sans cela, l'intelligence des résultats resterait incomplète.

Mes expériences ont porté sur la *source Vieille* et sur la *source d'En-Bas*. La première, captée dans de bonnes conditions, alimente la célèbre buvette de l'établissement. Elle offre, au robinet, une composition sensiblement identique à celle qu'elle a à son griffon. La buvette est placée devant la source même, et n'en est guère séparée que par l'épaisseur des maçonneries. Une disposition assez simple empêche que l'eau ne séjourne même dans le tuyau qui réunit le griffon à la buvette : en ouvrant le robinet, on reçoit immédiatement l'eau courante.

L'eau de la source Vieille ne contient au griffon que du monosulfure de sodium, avec des traces de sulfure de cal-

([1]) On pourrait encore objecter que l'eau peut contenir un peu de sulfite, si l'on suppose une partie du soufre à l'état de monosulfure, ce qui revient à diminuer la valeur de $x$; mais, outre la supposition impossible de la compensation permanente des erreurs, cette objection mérite à peine qu'on s'y arrête; car on ne peut raisonnablement admettre qu'une partie du soufre soit arrivée à un état d'oxydation aussi avancé, tandis qu'une autre partie reste sous la forme d'un sel éminemment oxydable.

cium; elle ne renferme point de silicates ou de carbonates alcalins en proportion appréciable. A la buvette, on peut presque toujours, à l'aide des liqueurs décimes, déceler la présence de faibles quantités de silicate et d'hyposulfite de soude.

Le pétillement que l'on observe à la surface de l'eau au moment où l'on reçoit l'eau dans un verre est dû à un dégagement de gaz azote qui entraîne avec lui des traces d'acide sulfhydrique. Quelque minimes que soient ces traces, elles suffisent à communiquer à l'eau une odeur sulfureuse qui disparaît quand le pétillement a cessé. Les buveurs se figurent généralement qu'avec son odeur l'eau perd ses propriétés les plus essentielles, qu'elle est *évaporée*. Cependant l'analyse la plus minutieuse ne permet de reconnaître aucune différence entre les titres sulfhydrométriques pris avant et après le dégagement du gaz. Il est bien difficile de supposer qu'une quantité d'acide sulfhydrique inférieure à un quarantième de milligramme par litre ne soit pas sans influence.

La quantité de monosulfure par litre n'est pas tout à fait constante; elle offre de légères variations qui paraissent suivre le cours des saisons. Mes observations n'ont pas porté sur une période assez longue pour que je puisse leur assigner une loi. Les valeurs extrêmes que j'ai observées à la source Vieille sont pour le soufre $0^{gr},0084$ et $0^{gr},0090$, soit pour le monosulfure de sodium $0^{gr},0205$ à $0^{gr},0219$. M. Filhol a adopté dans son analyse $0^{gr},0088$ de soufre et $0^{gr},0215$ pour le sulfure; ces chiffres représentent assez bien l'état moyen de la source. Les autres sources des Eaux-Bonnes offrent des variations analogues : on sait, du reste, qu'elles ont toutes des sulfurations peu différentes. Les variations annuelles des sources sont simultanées.

La température oscille aussi légèrement suivant une période qui paraît annuelle. Les températures extrêmes que

j'ai obtenues à la buvette (vu la difficulté matérielle de lire exactement une température au griffon) sont 30°, 8 et 32°, 4. Pendant la saison des eaux, la variation, bien que régulière, est extrêmement lente; le maximum paraît correspondre aux mois de juillet et d'août. Aussi des observations faites pendant la saison sont-elles tout à fait insuffisantes pour reconnaître la loi du phénomène, et même pour le bien constater. Pour la sulfuration, au contraire, le maximum paraît tomber en hiver.

Je n'ai jamais pu observer aux Eaux-Bonnes de variations diverses, mais on peut se demander si les sources n'ont pas de variations à période plus longue que l'année, ou même non périodiques. Voici un fait qui pourrait le faire supposer. Bordeu, dans l'un de ses ouvrages ([1]), indique que la température des sources des Eaux-Bonnes variait de son temps entre 90 et 102 degrés du thermoscope Fahrenheit. On peut voir d'ailleurs, dans ses lettres à madame de Sorberio ([2]), qu'il connaissait trois sources à Bonnes, *la Vieille*, *la Neuve* et celle *d'Ortheix*. J'ai de bonnes raisons, qu'il serait trop long de développer ici, pour penser que la source Vieille était alors (1746), comme aujourd'hui, la plus chaude. Elle serait descendue de 38°, 9 à 32°, 7, maximum actuel au griffon. Il y aurait donc eu en cent dix-sept ans une diminution de 6°, 2, que l'on ne peut attribuer à une mauvaise graduation du thermomètre de Bordeu; on sait d'ailleurs, à n'en pas douter, que les travaux de captage n'ont pas abaissé la température de la source.

Ce fait prend une importance plus grande, si l'on remarque que la même observation doit être faite aux Eaux-

([1]) Bordeu, *Recherches sur les eaux minérales des Pyrénées*, p. 22 (Pau, Vignancourt, 1833).

([2]) Bordeu, *Lettres sur les eaux minérales du Béarn*, huitième lettre, même volume.

Chaudes, si voisines des Eaux-Bonnes. Bordeu indique pour les températures extrêmes 92 et 114 degrés. Le maximum était donc de 45°, 5. Bordeu ne connaissait que les sources de l'Esquirette, du Rey et de l'Arressecq. Aujourd'hui la plus chaude des trois n'a que 34°, 5; c'est donc une diminution de 11 degrés, c'est-à-dire plus considérable encore qu'aux Eaux-Bonnes.

Il serait évidemment inutile de rechercher en ce moment les causes de ces faits; on ne sait même pas au juste s'il y a eu une diminution progressive, ou si elle s'est produite brusquement à la suite d'un phénomène accidentel; cependant j'ai cru intéressant de la signaler.

L'eau de la source Vieille, qui alimente seule la buvette, est aussi la seule qui serve à l'embouteillage. L'excédant est déversé dans un réservoir de forme compliquée, qui reçoit en outre l'eau de quelques petits griffons dont la sulfuration est à peu près la même que celle de la source Vieille. Ce réservoir fournit l'eau aux *bains de gauche*.

La *source d'En-Bas* a une température de 30 degrés; M. Filhol a adopté pour sa sulfuration les chiffres suivants: $0^{gr},0068$ soufre ou $0^{gr},0165$ sulfure de sodium. Mes essais m'ont donné des chiffres plus élevés. Elle est captée dans le mur même de son réservoir, où elle se déverse directement; un second réservoir a été construit en 1862 à côté de l'ancien, dont le volume était insuffisant pour le débit de la source. Ces réservoirs fournissent l'eau aux bains de droite.

L'eau sulfureuse qui provient de ces réservoirs n'est pas assez chaude pour que l'on puisse s'y baigner. De tout temps, les bains ont été préparés à l'aide d'une addition d'eau sulfureuse artificiellement chauffée. A l'époque où j'ai été appelé pour la première fois à m'occuper de cet établissement, on se servait, pour le chauffage des bains, de l'eau de la *source Supérieure*, qui était reçue en pression

dans une chaudière ouverte, en cuivre, et portée à la température de 80 à 90 degrés. L'eau ainsi chauffée était entièrement désulfurée; elle entrait d'ailleurs pour un quart environ dans le volume du bain.

Aujourd'hui cet aménagement a été modifié; mais le caractère essentiel du système, la désulfuration de l'eau, n'a point changé. On ne connaît aucun moyen d'empêcher ce résultat, lorsque de l'eau sulfureuse reçue dans un réservoir où elle dissout de l'oxygène est ensuite portée à une température voisine de l'ébullition. Du reste, on n'a point cherché à l'éviter; on croyait devoir conserver au système son caractère, ses *altérations*, si je puis parler ainsi.

C'est la *source Froide*, ou *source du Bois* qui fournit aujourd'hui l'eau destinée à chauffer les bains. La source Supérieure a été déchargée, reçue dans un réservoir spécial, et dirigée sur les bains de gauche. Une simple conduite en fonte amène l'eau de la source Froide dans une chaudière à double circulation, qui règle d'elle-même son alimentation, et distribue l'eau aux bains sous une forte pression. La distribution des sels sulfureux est complète : la composition des bains n'a été modifiée en rien par cette disposition nouvelle.

J'arrive enfin aux résultats numériques.

Premier cas. — *Réservoir de la source Vieille* (15 juin 1863).

A. Essai de la source. — Température, 32°,1.

| | |
|---|---|
| Sulfuration. Iode absorbé par litre...... | gr 0,0712 |
| Correspondant à soufre à l'état de monosulfure. | 0,0089 |

B. Eau du réservoir prise au robinet de la baignoire n° 7 et à la température de 26 degrés, le réservoir étant seulement aux deux tiers plein.

| | Iode absorbé par litre. |
|---|---|
| | gr |
| Essai sulfhydrométrique brut............... | 0,0375 |
| » avec chlorure de baryum. | 0,0332 |
| » après désulfuration..... | 0,0024 |

D'où l'on conclut :

| | |
|---|---|
| Iode absorbé par le silicate ou carbonate....... | 0,0043 |
| » par l'hyposulfite................. | 0,0024 |
| » par les sulfures................. | 0,0308 |

Si l'on calcule le soufre correspondant à l'hyposulfite, on aura :

| | | |
|---|---|---|
| | gr | |
| Soufre à l'état d'hyposulfite........... | 0,0012 | |
| | | gr |
| Soufre équivalent à l'iode des sulfures... | | 0,0038.5 |
| Double du chiffre précédent........... | 0,0077 | |
| Somme...................... | 0,0089 | |

C'est-à-dire qu'on retrouve exactement, comme je l'avais annoncé, le soufre total de la source.

Deuxième cas. — *Eau de la source d'En-Bas* (11 juillet 1863).

L'eau a été prise sur le réservoir auxiliaire. La pierre du regard été enlevée dans la journée, afin de provoquer une altération plus profonde. L'essai est fait à 10 heures du soir, au robinet de la première baignoire, et sur l'eau à la température de 29 degrés, le réservoir étant à moitié plein. On a profité du moment où le réservoir ancien était à peu près vide pour faire l'essai de la source.

A. Essai de la source.

| | |
|---|---|
| Iode absorbé par litre.... .... | gr 0,0700 |
| Correspondant à soufre.. ...... | 0,0087.5 |
| à l'état de monosulfure. | |

B. Eau du réservoir.

| | Iode absorbé par litre. |
|---|---|
| | gr |
| Essai brut. . . ................ | 0,0326 |
| Essai avec chlorure de baryum.. .. | 0,0250 |
| Essai après désulfuration........ . | 0,0100 |

D'où l'on conclut :

| | |
|---|---|
| Iode absorbé par les silicates, etc.. | 0,0076 |
| » par l'hyposulfite...... | 0,0100 |
| » par les sulfures....... | 0,0150 |

On en déduit les quantités de soufre suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| Soufre à l'état d'hyposulfite............ | gr 0,0050 | |
| Soufre équivalent à l'iode des sulfures... | | gr 0,0018.5 |
| Double du chiffre précédent............ | 0,0037 | |
| Somme...... ............. | 0,0087 | |

On retrouve donc encore le soufre total de la source, bien que les proportions relatives des deux sels soient très-différentes. L'action oxydante a été plus profonde; la formation de l'hyposulfite a été poussée beaucoup plus loin; cependant la loi se vérifie avec la même exactitude.

Troisième cas. — *Bain préparé* (15 juin 1863).

Je vais montrer dans cet exemple l'application de la loi à la détermination de la formule réelle d'un bain.

Le 15 juin 1863, après avoir essayé l'eau du réservoir,

comme je l'ai indiqué plus haut, j'ai fait préparer un bain avec cette eau, en ajoutant l'eau chaude suffisante. J'ai déterminé les volumes employés à l'aide des températures. L'eau chaude étant à 70 degrés seulement, l'eau du réservoir à 26 degrés, celle du bain après le mélange à 35°,5, on voit que le mélange contenait $\frac{1}{4}$ eau chaude et $\frac{3}{4}$ eau froide.

Les essais ont donné les résultats suivants :

| | Iode absorbé par litre. |
|---|---|
| | gr |
| Essai brut........................... ... | 0,0272 |
| Essai avec chlorure de baryum......... . | 0,0228 |
| Essai après désulfuration....... ........ | 0,0038 |

D'où l'on conclut :

| | | |
|---|---|---|
| Iode absorbé | par les silicates et carbonates.. | 0,0044 |
| » | par l'hyposulfite............ | 0,0038 |
| » | par les sulfures............ | 0,0190 |

On aurait donc, par litre :

| | | |
|---|---|---|
| | gr | gr |
| Soufre à l'état d'hyposulfite.......... | 0,0019 | |
| Soufre équivalent à l'iode des sulfures | | 0,8024 |

Or, en doublant ce dernier chiffre, on ne retrouve que 0,0067, au lieu de 0,0089 que contenait le litre d'eau prise à la source.

Mais si l'on se rappelle que l'eau chaude doit être considérée comme ayant perdu ses sels sulfureux, qui ont été ramenés à l'état de sulfates, on voit que les réactions sulfhydrométriques ne sont appliquées qu'aux $\frac{3}{4}$ de litre provenant de l'eau à 26 degrés, et que le quart de litre à 70 degrés a dû rester inactif, sauf en ce qui concerne l'iode absorbé par les silicates et carbonates, qui, en effet, n'a pas varié. On ne doit donc retrouver que le soufre contenu dans $\frac{3}{4}$ litre d'eau sulfureuse.

Or $\frac{3}{4}$ de litre de l'eau du réservoir, d'après les chiffres mentionnés plus haut, contenaient :

| | gr |
|---|---|
| Soufre à l'état d'hyposulfite..... . | 0,0009 |
| Soufre à l'état de bisulfure... ..... | 0,0058 |
| Somme.................... | 0,0067 |

Après le mélange, on a par litre :

| | gr |
|---|---|
| Soufre à l'état d'hyposulfite........ | 0,0019 |
| Soufre à l'état de bisulfure........ | 0,0048 |
| Somme.................... | 0,0067 |

La coïncidence remarquable de ces résultats montre à la fois que le quart de litre d'eau chaude était réellement désulfuré, et que le seul effet produit par l'échauffement sur l'eau du réservoir a été une nouvelle oxydation, c'est-à-dire le passage d'une nouvelle quantité de bisulfure à l'état d'hyposulfite.

On voit par cette analyse qu'en combinant des observations de température avec les indications ordinaires de la sulfhydrométrie, on peut déterminer la composition réelle du bain dans lequel on plonge les malades, ce que l'on ignorait tout à fait jusqu'à présent. On déduirait aisément des chiffres précédents que le bain contenait par litre $0^{gr},0074$ hyposulfite de soude cristallisé ($NaO, S^2O^2 + 5HO$) et $0^{gr},0082$ bisulfure de sodium; soit, pour un bain de 300 litres, $2^{gr},22$ hyposulfite et $2^{gr},46$ bisulfure. Telles sont les quantités pondérables qui produisent des effets énergiques.

Quatrième cas. — *Réservoir de la source Vieille* (29 avril 1863).

Je donnerai encore un exemple, qui me servira à montrer dans quelles limites se produisent les altérations à la buvette et aussi à donner l'idée du temps nécessaire à la désulfuration de l'eau des baignoires au contact de l'air.

A. Essai de la buvette. — Température, 31°,5.

| | Iode absorbé par litre. |
|---|---|
| | gr |
| Sulfuration. Essai avec chlorure de baryum..... | 0,0650 |
| Essai après désulfuration..................... | 0,0010 |

D'où l'on conclut :

| | |
|---|---|
| | gr |
| Soufre à l'état de monosulfure................ | 0,0080 |
| Soufre à l'état d'hyposulfite................. | 0,0005 |
| Somme......................... | 0,0085 |

B. On a rempli de l'eau du réservoir la baignoire n° 8. On a obtenu les résultats suivants :

| | Iode absorbé par litre. |
|---|---|
| | gr |
| Essai brut...................... | 0,0363 |
| Essai avec chlorure de baryum..... | 0,0310 |
| Essai après désulfuration........... | 0,0030 |

D'où l'on conclut :

| | |
|---|---|
| | gr |
| Iode absorbé par les silicates....... | 0,0053 |
| » par l'hyposulfite...... | 0,0030 |
| » par les sulfures....... | 0,0280 |

On a donc pour le soufre correspondant :

| | |
|---|---|
| | gr |
| Soufre à l'état d'hyposulfite........ | 0,0015 |
| Soufre à l'état de bisulfure........ | 0,0070 |
| Somme................. | 0,0085 |

J'ai abandonné pendant vingt-quatre heures l'eau de cette baignoire, le cabinet restant fermé. Au bout de ce temps, l'eau avait perdu la couleur verdâtre caractéristique des polysulfures; elle était devenue opaline et présentait le phénomène du blanchiment.

L'essai brut a donné :

Iode absorbé par litre............ $0^{gr},0056$

Après désulfuration par le sulfate de plomb :

Iode absorbé par litre............ $0^{gr},0053$

Cet essai m'a paru suffisant pour établir qu'il n'y avait plus de sulfures dans l'eau en proportion appréciable, mais seulement une certaine quantité d'hyposulfite.

Si quelque chose peut surprendre dans ces analyses, c'est l'exactitude même des vérifications. Il me paraît utile de revenir à ce sujet sur la question des approximations obtenues, que je n'ai traitée qu'à propos du monosulfure de sodium.

J'ai montré que la liqueur normale, contenant $0^{gr},0002$ d'iode par division, donnait, dans le cas du monosulfure, une approximation de $0^{gr},000025$ sur l'essai, soit $0^{gr},0005$ par litre. Avec le bisulfure, comme on double le résultat obtenu, l'approximation serait seulement de $0^{gr},001$. Mais comme le bisulfure et l'hyposulfite sont beaucoup moins altérables que le monosulfure, on n'est plus obligé d'opérer avec la même rapidité, et l'on peut adopter un litre pour le volume de l'essai. On conserve ainsi l'approximation de 0,0005. Quant à l'essai après désulfuration, on peut le faire sur un volume quelconque ; je me suis en général servi du litre, quelquefois du demi-litre ; avec le litre on peut compter sur le chiffre des dixièmes de milligramme, et d'autant plus que la réaction avec l'hyposulfite est toujours d'une netteté plus grande qu'avec les sulfures ; on peut très-bien apprécier non-seulement une division, mais une demi-division, c'est-à-dire une goutte de la liqueur titrée.

L'exactitude des vérifications n'est donc pas fortuite ; elle n'est que la traduction d'une loi exacte. En outre, je rappellerai ici ce que j'avais annoncé d'avance, c'est que le titre absolu des liqueurs aurait pu être inexact sans que

mes résultats en fussent affectés, puisque les quantités $\sigma$, $s$, S sont simplement proportionnelles aux volumes de liqueur titrée employés dans les différents essais, et que les poids absolus ne figurent pas dans l'équation qui les lie.

Il me reste maintenant à présenter quelques considérations générales sur la manière dont on doit concevoir la série des réactions qui se passent dans l'eau de Bonnes pendant sa décomposition au contact de l'oxygène.

J'ai dit que l'eau sulfureuse, à son griffon, ne contenait que des traces minimes de silicate de soude; mais elle contient de l'acide silicique libre. En arrivant dans le réservoir, au contact de l'air, elle subit une oxydation incomplète, déterminée par l'affinité acide de la silice; la moitié seulement du sodium est oxydée et donne du silicate de soude; la proportion de soufre combinée au reste du sodium se trouve doublée, et il se forme du bisulfure de sodium :

$$2\,NaS + O + SiO^3 = NaO,SiO^3 + NaS^2.$$

Ainsi le bisulfure de sodium et le silicate de soude sont les premiers sels formés. Bien que la silice soit en excès, la réaction qu'elle produit n'est pas plus profonde, ce qui peut être attribué à la température modérée du réservoir. On sait, en effet, que dans les eaux très-chaudes et très-siliceuses, il y a décomposition de l'eau et formation d'acide sulfhydrique

$$NaS + HO + SiO^3 = NaO,SiO^3 + HS.$$

C'est cet acide sulfhydrique qui, en présence de l'air humide, se décompose et donne les cristallisations de soufre qui se déposent dans les conduites de Luchon et les réservoirs d'Ax.

La réaction est, dans ce cas, essentiellement différente de celle qui se passe aux Eaux-Bonnes. Je ne sais cependant s'il faut voir là seulement une différence de température. Est-ce fortuitement que la silice libre contenue dans l'eau

se trouve précisément égale au double de la silice nécessaire pour former avec le sodium du sulfure un silicate neutre de soude? Il est facile de constater cette relation sur les chiffres de l'analyse de M. Filhol, que je reproduis en note à la fin du Mémoire. Il en résulte que, comme la réaction qui donne naissance au bisulfure est terminée, la soude formée et l'acide silicique constituent un silicate défini, dont la formule est $NaO, 4SiO^3$. Il serait peut-être plus exact, par conséquent, de représenter la réaction par la formule suivante :

$$2NaS + O + 4SiO^3 = NaO, 4SiO^3 + NaS^2.$$

Peut-être est-ce la stabilité même de ce quadrisilicate, dont les éléments se trouvent si singulièrement préparés, qui détermine la formule de la réaction. Il est vrai que, d'après les chiffres des analyses, cette relation ne semblerait plus exister pour la source d'En-Bas, dont la sulfuration est moindre. Mais on a vu, par les essais que j'ai cités plus haut, que sa sulfuration pouvait atteindre des valeurs très-voisines de celles de la source Vieille.

Quoi qu'il en soit, il est certain qu'il se forme du bisulfure de sodium et du silicate de soude. Je n'ai pu rechercher si l'eau altérée ne contenait pas du carbonate de soude, l'acide carbonique de l'air pouvant se substituer à l'acide silicique dans cette réaction. Je ne le pense pas, vu l'excès de silice contenu dans l'eau.

Cette première réaction paraît être assez rapide, car dans les réservoirs j'ai toujours trouvé que le monosulfure avait entièrement disparu; mais alors commence une seconde réaction, qui paraît plus lente, et qui n'arrive jamais à être complète dans les réservoirs. Le bisulfure de sodium fixe de l'oxygène et se transforme en hyposulfite de soude

$$NaS^2 + 3O = NaO, S^2O^2.$$

Le volume d'air qui serait nécessaire pour la transforma-

tion de tout le sulfure de la source en silicate et hyposulfite est aisé à calculer. Il faut, en effet, 4 équivalents d'oxygène pour 2 de soufre, c'est-à-dire un poids égal, l'équivalent du soufre étant double de celui de l'oxygène. C'est donc par litre $0^{gr},0088$ oxygène ou $6^{cc},43$, correspondant à $30^{cc},9$ d'air. Ainsi, pour 1 mètre cube, 41 litres d'air représentent un excès d'oxygène. La couche d'air qui est en contact avec l'eau des réservoirs offre toujours un volume relatif plus considérable, sans tenir compte de l'oxygène que l'eau a dû dissoudre pendant qu'elle déplaçait l'air de la capacité totale du réservoir. Malgré ce grand excès d'oxygène, l'altération n'est jamais très-profonde dans les réservoirs. C'est ce fait qui m'a fait penser, comme je le disais au commencement de ce travail, que l'air non renouvelé devenait inactif au bout d'un certain temps, bien que l'oxygène y fût encore en excès.

Dans le service balnéaire des Eaux-Bonnes, les réactions se bornent donc aux deux phénomènes que je viens d'indiquer : 1° transformation de tout le monosulfure en bisulfure de sodium avec production de silicate de soude; 2° fixation d'oxygène sur une partie de bisulfure qui se transforme en hyposulfite de soude.

Certains faits m'avaient aidé à prévoir, *a priori*, la série de ces réactions, et peuvent contribuer à les confirmer. La formation de l'hyposulfite de soude était un fait connu depuis longtemps. Or le bisulfure est le seul de tous les polysulfures qui puisse se transformer en hyposulfite de soude par simple fixation d'oxygène et sans dépôt de soufre libre. Peut-être la présence des polysulfures d'un degré supérieur au bisulfure figurera-t-elle un jour dans l'explication du phénomène du blanchiment, que présentent certaines eaux. Il était donc d'avance assez probable que l'eau de Bonnes ne contenait qu'un bisulfure. M. Filhol, qui a bien voulu s'intéresser à mes recherches et en examiner les résultats, a appliqué aux eaux sulfureuses d'Olette le même mode de

discussion des analyses. Il a trouvé des résultats semblables à ceux que m'avaient donnés les Eaux-Bonnes (¹). Je suis fort porté à croire qu'il en sera de même pour toutes les eaux sulfurées sodiques, qui ne dégagent point d'acide sulfhydrique, où il se forme de l'hyposulfite.

Une autre indication pouvait être tirée des phénomènes qui se produisent pendant l'essai de l'eau sulfureuse prise au griffon ou à la buvette. Vers le milieu de l'essai, l'eau prend une coloration jaune verdâtre semblable à celle qu'elle a dans les réservoirs et les baignoires. Cette coloration est maximum, lorsqu'on a employé la moitié de l'iode nécessaire, puis elle diminue et l'eau devient opaline, par suite de la précipitation du soufre. On peut rendre l'effet plus sensible en ajoutant immédiatement à l'eau la moitié de l'iode nécessaire pour la saturation; on obtient une coloration jaune très-prononcée, et c'est seulement lorsque l'on continue à ajouter l'iode que le soufre se précipite. Ce fait indiquait bien nettement la tendance à former un bisulfure, lorsqu'une partie du soufre est progressivement mise en liberté; que ce fût l'affinité de l'iode ou celle de l'oxygène qui déterminât la séparation du sodium et du soufre, le résultat devait être le même.

J'ai insisté à plusieurs reprises sur ce point, que les réactions que je viens de décrire sont spéciales aux Eaux-Bonnes. Il me paraît intéressant de montrer maintenant comment les mêmes considérations, appliquées à d'autres stations thermales qui comportent le même mode de discussion, amèneraient à des résultats différents, en même temps que ces remarques me fourniront l'occasion de signaler un fait curieux, qui est encore sans analogue dans l'histoire des eaux minérales.

Si l'on mène par les Eaux-Bonnes une parallèle à la di-

---

(¹) Filhol, *Mémoires de l'Académie des Sciences de Toulouse*, année 1863.

rection générale de la chaîne des Pyrénées ([1]), on obtient un des alignements les plus intéressants de cette région. En effet, cette lignè remonte fidèlement la vallée profonde du Valentin, passe au col de Tortes, au pic de Gabisos (2577 mètres), au pic du Midi d'Azun, au Monné; de là elle aboutit à Cauterets, qu'elle atteint dans le masssif montagneux, situé au N.-E. du village, c'est-à-dire dans le quartier de Peyrante, où se trouvent les sources les plus sulfureuses de Cauterets (César, les Espagnols), puis elle va passer précisément sur les sources de Saint-Laurent, de là au sommet de Néonvielle (3092), et enfin elle se termine au pied du massif de la Maladetta ([2]). Cette ligne coïncide ainsi, à très-peu près, avec le cercle de comparaison provisoire du système de soulèvement des Pyrénées que M. Élie de Beaumont avait tracé par le sommet du pic de Néthou.

Les trois stations d'Eaux-Bonnes, Cauterets, Saint-Sauveur sont donc situées en ligne droite sur une parallèle à la chaîne; or elles présentent toutes trois un caractère chimique commun, qui ne se retrouve d'ailleurs dans aucune autre source sulfureuse des Pyrénées.

J'ai dit que l'eau de Bonnes (source Vieille, Orteix, etc.) contenait de l'acide silicique en proportion atomique définie, par rapport au sulfure de sodium, de telle sorte que, pour 1 équivalent de sulfure contenu, il y avait 2 équivalents de silice. Cette relation imprévue se retrouve dans les eaux de Saint-Sauveur et dans les eaux de Cauterets (César, les Espagnols).

---

([1]) La ligne dont je m'occupe ici doit être menée suivant la direction O. 20 à 21 degrés N; elle s'écarte donc de 2 à 3 degrés seulement de la direction moyenne des couches pyrénéennes, qui est à l'O. 18 degrés N.

([2]) En outre, cette ligne passe exactement sur la source sulfurée sodique de Framerayguces, dont il n'existe malheureusement qu'une analyse peu digne de confiance.

| | SULFURE de SODIUM. | | SILICE. | | RAPPORT des nombres d'équival. | AUTEURS des ANALYSES. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Gramm. | Équivalent. | Gramm. | Équivalent. | | |
| Eaux-Bonnes, Source Vieille.... | 0,0214 | 0,440 | 0,0500 | 0,881 | 2,000 | Filhol. |
| Orteix.......... | 0,0215 | 0,441 | 0,0500 | 0,881 | 2,000 | » |
| Saint-Sauveur, Source des Bains.. | 0,0218 | 0,447 | 0,0507 | 0,894 | 2,000 | » |
| Cauterets, César... | 0,0239 | 8,491 | 0,0588 | 1,024 | 2,085 | Filhol et Réveil. |
| Les Espagnols..... | 0,0231 | 0,474 | 0,0568 | 1,000 | 2,109 | » |

Pour Cauterets, le rapport est même plus voisin du nombre 2 dans la réalité que dans ce tableau : car les auteurs des analyses ont trouvé au griffon des traces d'hyposulfite, qui indiquent la destruction d'une petite quantité de sulfure de sodium; le chiffre donné pour celui-ci est donc un peu faible. Mais il ne faut pas chercher à appliquer le même calcul aux autres eaux de Cauterets, dont le principe sulfureux a subi des modifications évidentes au voisinage de l'émergence. Ces considérations théoriques ne peuvent s'appliquer qu'aux sources *les plus sulfureuses* de chaque groupe, qui sont, pour ainsi dire, les seules *intactes*.

Ce rapport fixe entre 2 éléments qui sembleraient devoir être indépendants l'un de l'autre est d'ailleurs spécial aux trois stations que je viens de citer. J'ai dressé un tableau où j'ai fait figurer, calculés en équivalents, le sulfure de sodium et la silice de toutes les sources des Pyrénées analysées jusqu'à présent; j'ai toujours trouvé le rapport des équivalents inférieur à 1 ou supérieur à 3. Barzun seul, qui a d'ailleurs des affinités marquées avec Saint-Sauveur, approche davantage; mais le rapport, d'après l'analyse de MM. Boullay et Henry, reste inférieur à 1,64.

Je remarquerai en passant que ce rapport est seulement égal à deux tiers dans les eaux les plus sulfureuses de Luchon, que l'on est habitué à considérer comme très-siliceuses. Cela montre bien que la production d'acide sulfhydrique libre n'est pas due uniquement à un excès de silice, puisque les Eaux-Bonnes, où il ne s'en produit point, sont, proportionnellement à la sulfuration, trois fois plus siliceuses que les eaux de Bayeu ou de Bordeu, à Luchon. Il ne paraît pas non plus que la température puisse suffire à expliquer le phénomène, puisqu'on a à Cauterets des températures de 60 degrés. Je pense que l'absence d'acide sulfhydrique libre se rattache essentiellement à *certaines relations atomiques*, que l'on n'a point encore réussi à mettre en évidence dans la constitution des eaux sulfureuses.

J'arrive à l'examen de l'action de l'air limité sur les eaux de Cauterets et de Saint-Sauveur. Il faut faire tout d'abord une remarque essentielle : c'est que la silice, dans l'eau de Bonnes, est à l'état *libre*, tandis que, dans les eaux de Cauterets et de Saint-Sauveur, elle est entièrement à l'état de silicates, comme l'a démontré M. Filhol. Dès lors la réaction principale qui se passait aux Eaux-Bonnes ne peut plus avoir lieu; la silice engagée dans des *silicates neutres* n'a plus d'affinité acide qui détermine la formation du bisulfure de sodium. Mais l'acide carbonique de l'air est apte, comme on le sait, à jouer le même rôle; il déterminera, en effet, la formation du carbonate de soude et de bisulfure de sodium; mais comme il est dans l'air en proportion minime, l'eau ne pourra le soutirer que peu à peu de l'atmosphère : au lieu d'une transformation rapide simultanée de la masse du monosulfure en bisulfure, il y aura transformation lente et progressive; et comme l'oxygène sera toujours en grand excès par rapport à l'acide carbonique, ce bisulfure, au fur et à mesure de sa production, se transformera en hyposulfite, de sorte que l'eau des réservoirs, examinée à un moment quelconque, devra fournir un mélange de

monosulfure et d'hyposulfite, représentant tout le soufre de la source.

J'aurais désiré vérifier ces déductions théoriques par une série d'expériences; je n'en ai pas eu l'occasion; mais je puis faire cette vérification sur les résultats d'analyses publiés en 1861 par MM. Filhol et Réveil. La concordance des faits avec la théorie sera d'autant plus probante, que les observateurs ne pourront être soupçonnés d'idée préconçue. Je prends donc les chiffres indiqués par ces deux chimistes, et je les traduis :

A. Source de César (Essais de 1859).

| | | |
|---|---|---|
| A la buvette. Sulfure de sodium...... | gr 0,0233 | |
| Soit soufre...................... | | gr 0,0096 |

| | Iode absorbé par litre. | |
|---|---|---|
| | Établissement d'en haut, baignoire n° 3. | Établissement d'en bas, baignoire. |
| Essai brut........................ | gr 0,0460 | gr 0,0450 |
| Essai avec chlorure de baryum......... | 0,0410 | 0,0400 |
| Essai après désulfuration.............. | 0,0120 | 0,0120 |

D'où l'on conclut :

| | | |
|---|---|---|
| Iode absorbé par les silicates et carbonates | 0,0050 | 0,0050 |
| » par l'hyposulfite.......... | 0,0120 | 0,0120 |
| » par le sulfure............ | 0,0290 | 0,0280 |

Et par conséquent :

| | | |
|---|---|---|
| Soufre à l'état d'hyposulfite.......... | 0,0060 | 0,0060 |
| Soufre à l'état de monosulfure.......... | 0,0036 | 0,0035 |
| Total................... | 0,0096 | 0,0095 |

On retrouve donc, comme cela devait être, la totalité du soufre contenu à l'état de sulfure au griffon.

B. Sources des Espagnols.

| | | |
|---|---|---|
| Sulfure de sodium au griffon........... | 0,0231 gr | |
| Soit soufre.......................... | | 0,0095 gr |

| | Baignoire. | Salle de pulvérisation (eau non pulvérisée). |
|---|---|---|
| | gr | gr |
| Essai brut.......................... | 0,0480 | 0,0640 |
| Essai avec chlorure de baryum......... | 0,0400 | 0,0620 |
| Essai après desulfuration.............. | 0,0120 | 0,0050 |

D'où l'on conclut :

| | | |
|---|---|---|
| Iode absorbé par les silicates et carbonates | 0,0080 | 0,0020 |
| » par l'hyposulfite......... | 0,0120 | 0,0050 |
| » par le sulfure............ | 0,0280 | 0,0570 |

Et par conséquent :

| | | |
|---|---|---|
| | gr | gr |
| Soufre à l'état d'hyposulfite........... | 0,0060 | 0,0025 |
| Soufre à l'état de monosulfure......... | 0,0035 | 0,0071 |
| Total...................... | 0,0095 | 0,0096 |

On voit avec quelle exactitude la vérification se fait encore. Elle est d'autant plus intéressante dans ce cas-ci, que l'on a affaire à deux états de l'eau aussi différents que possible, l'oxydation étant dans un cas bien plus profonde que dans l'autre.

Ainsi les résultats de l'action oxydante, bien différents à Cauterets de ce qu'ils sont aux Eaux-Bonnes, n'en sont pas moins bien définis et susceptibles d'être interprétés avec netteté. Il serait à désirer cependant que quelques expériences fussent faites dans le but de vérifier définitivement cette loi importante. En attendant, les résultats que je viens d'indiquer me paraissent fournir un argument puissant en

faveur des vues de M. Filhol, sur l'état de la silice aux Eaux-Bonnes ou à Cauterets. Pour les eaux de Saint-Sauveur, je n'ai malheureusement aucune donnée; mais je suis très porté à croire que les phénomènes s'y passeront comme à Cauterets.

Je résumerai comme il suit les résultats que je crois avoir établis dans ce travail :

1° L'eau sulfureuse des Eaux-Bonnes, admise dans les réservoirs au contact d'un air limité, y subit deux réactions successives : la première consiste dans la transformation rapide du monosulfure de sodium en bisulfure, avec production équivalente de silicate de soude; la seconde est la transformation lente et progressive, toujours partielle, du bisulfure de sodium en hyposulfite de soude, par simple fixation d'oxygène.

2° L'eau des réservoirs contient constamment tout le soufre de la source à l'état de bisulfure et d'hyposulfite. Il ne se dégage point d'acide sulfhydrique; il ne se forme ni sulfites, ni polysulfures d'un degré plus élevé que le bisulfure.

3° La préparation des bains, par addition d'eau sulfureuse artificiellement chauffée et désulfurée, n'a d'autre résultat que de provoquer une oxydation plus profonde, c'est-à-dire de faire passer à l'état d'hyposulfite une nouvelle proportion de bisulfure de sodium. On peut toujours, en s'aidant de simples observations thermométriques, déterminer, à l'aide de la sulfhydrométrie, la composition réelle du bain, c'est-à-dire les poids de bisulfure et d'hyposulfite qu'il contient. Le bain exposé à l'air s'altère d'ailleurs plus rapidement que l'eau des réservoirs : les sels sulfureux passent progressivement à l'état de bisulfate de soude; il est entièrement désulfuré au bout de vingt-quatre heures.

4° Les sources des Eaux-Bonnes présentent cette particularité singulière, que la silice y existe en proportion définie par rapport au sulfure de sodium, à savoir 2 équiva-

lents de silice pour 1 équivalent de sulfure. Ainsi le silicate qui se forme par l'altération est un quadrisilicate.

5° Deux autres stations des Pyrénées présentent la même relation : ce sont Saint-Sauveur et Cauterets (César, les Espagnols).

Ce fait se rattache sans doute à une cause géologique, car les trois établissements sont placés en ligne droite sur une parallèle à l'axe de soulèvement des Pyrénées, parallèle très-remarquable d'ailleurs par son parcours orographique. Seulement, tandis que la silice se trouve à l'état libre dans l'eau des Eaux-Bonnes, on sait qu'elle est à l'état de silicates dans les eaux de Saint-Sauveur et de Cauterets.

6° A cette différence d'état chimique se rattache une différence essentielle dans le mode d'altération au contact d'un air limité. En discutant les résultats d'analyse de MM. Filhol et Réveil, on peut s'assurer que l'eau des réservoirs contient un mélange de *monosulfure* et d'hyposulfite de soude représentant le soufre total du griffon. C'est précisément ce que la théorie faisait prévoir.

On voit par là combien la composition des bains sulfureux est différente à Cauterets ou aux Eaux-Bonnes, bien qu'ils soient préparés avec des eaux qui contiennent des quantités de sulfure de sodium peu différentes.

# MÉMOIRE SUR LES COURANTS D'INDUCTION DÉVELOPPÉS DANS LA MACHINE DE GRAMME [1];

Par M. J.-M. GAUGAIN.

---

1. La machine magnéto-électrique de M. Gramme, présentée à l'Académie des Sciences en juillet 1871, se trouve sommairement décrite dans les *Comptes rendus*, et M. A. Niaudet-Bréguet en a donné une description détaillée, dans le numéro des *Mondes* du 28 mars 1872, t. XXVII, p. 513. Je me bornerai à rappeler ici les principales dispositions de cette machine : elle se compose essentiellement d'un aimant en fer à cheval, entre les pôles duquel on fait tourner un électro-aimant de forme particulière. Cet électro-aimant est un anneau circulaire de fer doux, sur lequel un fil de cuivre couvert de soie est enroulé, de manière à former une hélice sans fin. Cet anneau, monté sur un axe qui passe par son centre, se meut dans son plan, qui est le plan du fer à cheval; l'hélice sans fin est divisée en un certain nombre de sections, composées chacune de cent spires par exemple, et ces sections sont reliées à des pièces métalliques en cuivre rouge R, dont le nombre est égal à celui des sections; chacune de ces pièces est soudée avec le bout de fil qui termine une section et le bout de fil qui commence la section suivante. Ces pièces R ont la forme de rayons (comme on le voit *fig.* 1, 2 et 5); mais, arrivées près du centre, elles se recourbent à angle droit, et, se continuant parallèlement à l'axe, elles viennent se présenter, toujours isolées les unes des autres, en un cercle concentrique à l'anneau et sur la face opposée.

---

(1) Le titre de ce Mémoire n'en indique qu'imparfaitement le contenu. La machine de M. Gramme a été le point de départ de mes recherches, mais elle n'en a pas été l'objet exclusif; j'ai traité plusieurs questions relatives à l'induction, qui ne se rattachent qu'indirectement à la machine de M. Gramme.

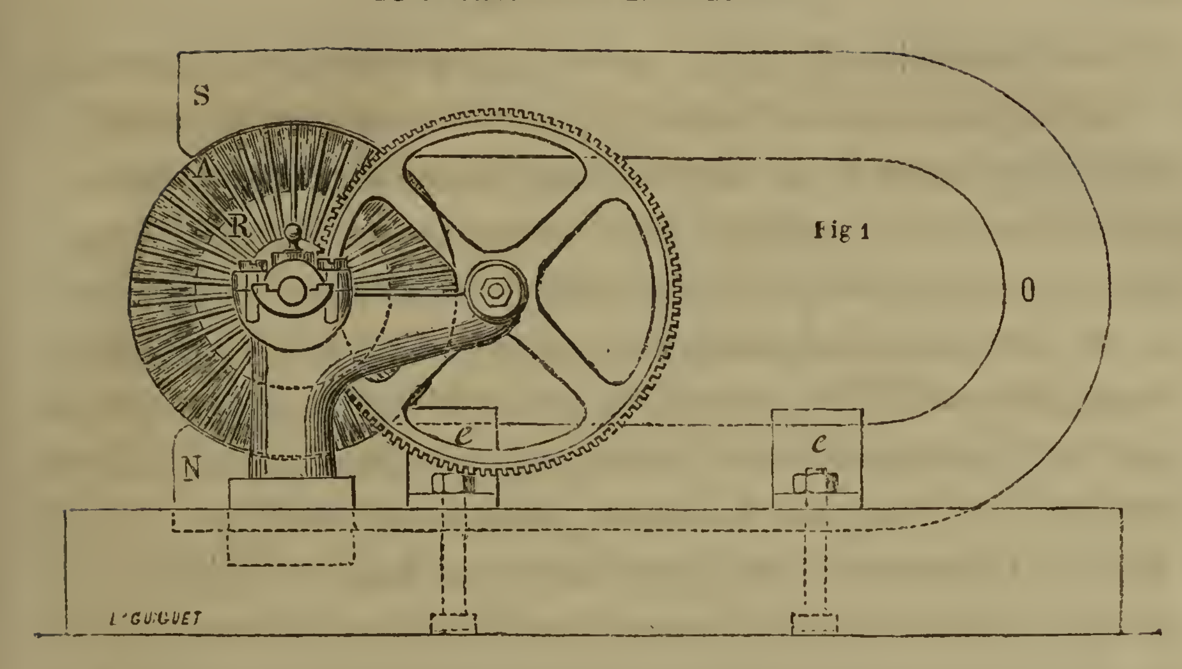



Fig.2

Fig.4

Fig.5

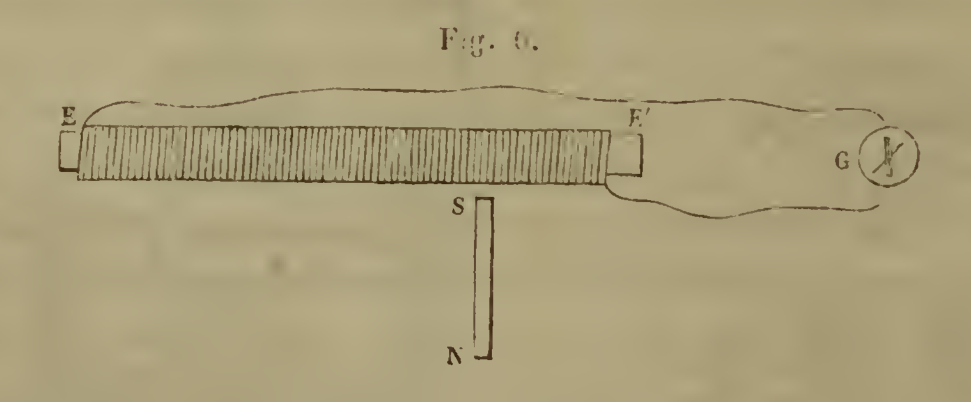
Fig.3

Deux frotteurs F (*fig.* 2, 3 et 4), présentant la forme de disques en cuivre rouge, s'appuient contre les extrémités des pièces R en deux points situés sur une même ligne horizontale, passant par le centre de l'anneau. Cette ligne est, comme on le verra, la ligne de partage, c'est-à-dire que les courants induits qui circulent dans les spires placées au-dessus d'elle, marchent en sens contraire des courants qui parcourent les spires placées au-dessous. Les frotteurs F constituent les deux pôles de la machine.

2. M. Gramme a cru pouvoir rattacher la théorie de son appareil à une expérience qu'il a fait connaître dans les termes suivants (*Les Mondes,* 20 juillet 1871, t. XXIV, p. 646) :

« Considérons, dit-il, un électro-aimant EE', c'est-à-dire un long barreau de fer doux sur lequel on a enroulé un fil conducteur isolé ; si l'on présente à cet électro-aimant un aimant SN, comme l'indique la *fig.* 6, et si l'on fait mouvoir cet aimant parallèlement à lui-même, en maintenant constante sa distance au barreau et lui donnant une vitesse uniforme, le pôle S développera dans le fer doux un pôle magnétique qui se déplacera en même temps que l'aimant SN. Le déplacement de ce pôle dans l'intérieur du fer entraînera dans le fil conducteur la production d'un courant d'induction qu'on pourra rendre sensible au moyen d'un galvanomètre G.

Fig. 6.




» Ce courant ne sera pas du tout instantané, il persistera et conservera le même sens pendant toute la durée du

mouvement de l'aimant, entre les deux bouts EE′ de l'électro-aimant. »

3. Bien que les deux appareils successivement employés par M. Gramme donnent des résultats en apparence identiques, nous allons voir qu'en réalité les courants induits développés par l'électro-aimant droit (n° 2) sont dus à une cause notablement différente de celle qui est mise en jeu dans le cas de l'électro-aimant circulaire (n° 1); mais, au point de vue purement scientifique, l'expérience de l'électro-aimant droit ne me paraît pas moins intéressante que la machine à rotation, et c'est elle que j'ai analysée d'abord. Pour cela, j'ai modifié légèrement les dispositions de M. Gramme : au lieu d'enrouler directement le fil conducteur sur le barreau de fer doux, j'ai placé ce barreau dans un cylindre de carton susceptible de glisser librement sur le barreau, et c'est sur le carton que le fil a été enroulé. Cette disposition permet de faire mouvoir l'hélice indépendamment du barreau, et réciproquement. En outre, au lieu de donner à l'hélice toute la longueur du barreau, j'ai composé cette hélice de quelques tours de spire seulement.

4. Pour mesurer les courants induits développés, je me suis servi d'un galvanomètre à fil court, dont le système astatique était compensé avec soin. Les intensités des courants induits peuvent être considérées comme proportionnelles aux déviations impulsives du galvanomètre, autant que ces déviations ne dépassent pas une certaine limite. Je me suis assuré de ce fait, il y a longtemps déjà, en procédant de la manière suivante [1]. J'ai pris un galvanomètre à deux fils, et dans une première expérience j'ai réuni ces deux fils de manière que le courant les parcourût successivement et que leurs actions sur l'aiguille fussent concordantes; les extrémités du double fil ont ét

---

[1] Journal *l'Institut* du 8 novembre 1854.

mises en communication avec une bobine d'induction, et j'ai noté la déviation produite sous l'influence des deux circuits galvanométriques, par un courant induit déterminé. Cela fait, j'ai formé un second circuit induit dans lequel je n'ai fait entrer que l'un des fils (A) du galvanomètre, et, pour que la résistance totale fût invariable, j'ai intercalé dans ce nouveau circuit un fil de compensation, de résistance égale à celle du deuxième fil (B) mis de côté dans cette expérience; j'ai noté la déviation produite sous l'influence du circuit A par le même courant induit que j'avais employé pour la première observation; enfin j'ai composé un troisième circuit comprenant le fil B seulement et un fil de compensation représentant la résistance du fil A, et j'ai noté la déviation produite sous l'influence de B par le même courant induit qui avait servi pour les deux premières expériences. Ces trois observations une fois prises, il suffit de comparer la première à la somme des deux autres pour reconnaître si la déviation de l'aiguille est proportionnelle à l'intensité du courant pour les limites d'amplitude entre lesquelles on s'est maintenu.

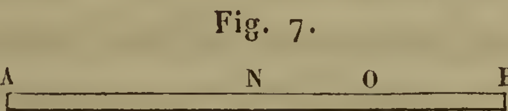
En suivant cette marche, j'ai trouvé que les déviations du galvanomètre peuvent être considérées comme rigoureusement proportionnelles aux intensités, tant que leur amplitude ne dépasse pas une trentaine de degrés; au delà de cette limite, les déviations croissent un peu plus vite que les intensités, c'est-à-dire que la déviation produite par un courant d'intensité double est un peu plus que double de la déviation produite par un courant d'intensité simple. Les nombres suivants donneront une idée de la grandeur des écarts :

| Déviations produites par le courant d'intensité simple. | Déviations produites par le courant d'intensité double. |
|---|---|
| 21°,48 | 43°,61 |
| 25,75 | 52,67 |
| 32,93 | 68,36 |

Chacun de ces nombres est la moyenne de huit observations prises alternativement à droite et à gauche du zéro de la division. Les courants induits sur lesquels j'ai opéré étaient des courants instantanés : je les obtenais au moyen d'une bobine à deux fils; l'un de ces fils était en communication avec le galvanomètre, l'autre recevait le courant d'une pile de Daniell, que l'on interrompait lorsqu'on voulait développer un courant induit dans le premier fil.

5. Lorsqu'il s'agit des courants induits d'une durée finie, que l'on obtient en faisant mouvoir un circuit fermé en présence d'un aimant, il est plus facile encore de démontrer que l'intensité du courant est proportionnelle à la déviation impulsive du galvanomètre. Si l'on prend un barreau aimanté AB (*fig.* 7), et que l'on divise en deux sections BO, ON l'espace compris entre l'extrémité B et un point N pris dans la région neutre, il est évident que, lorsqu'on transportera une hélice de N en B, le courant induit développé sera égal à la somme des courants obtenus en transportant la même hélice, d'abord de N en O, puis de O en B. Or j'ai trouvé que la déviation du galvanomètre qui correspond au premier de ces deux déplacements est presque rigoureusement égale à la somme des déviations qui correspondent aux deux autres, autant du moins que la plus grande des déviations ne dépasse pas une trentaine de degrés; ainsi la déviation impulsive du galvanomètre reste proportionnelle à l'intensité jusqu'à 30 degrés au moins.

Fig. 7.




6. Revenons maintenant à l'expérience du n° 3.

Le barreau et l'aimant étant disposés de manière que leurs axes se coupent à angle droit, au milieu de la longueur du barreau, si l'on met l'hélice en communication avec un galvanomètre, puis qu'on fasse glisser cette hélice

dans le sens de son axe, sans déplacer le barreau, on obtient un courant d'induction qui ne peut être mis sur le compte d'un changement dans l'état magnétique du barreau et qui dépend exclusivement du déplacement de l'hélice par rapport au pôle magnétique développé par influence dans le barreau.

7. Les positions respectives du barreau étant les mêmes qu'au début de l'expérience précédente, si l'on fixe l'hélice dans une position invariable et que l'on fasse glisser le barreau de fer doux dans le sens de son axe, on obtient encore un courant d'induction qui ne peut plus être attribué qu'aux changements qui s'opèrent dans l'état magnétique du barreau, puisque le pôle formé dans ce barreau conserve sensiblement la même position dans l'espace (*voir* n° 43) et que la position de la bobine est également invariable.

8. Des deux faits que je viens d'énoncer, il résulte que, quand on fait mouvoir à la fois le barreau et l'hélice, le courant induit provient de deux causes distinctes : l'une est le mouvement de l'hélice en présence du pôle développé dans le barreau; l'autre consiste dans les changements successifs que subit l'état magnétique du barreau. Cette conclusion s'applique évidemment à l'expérience de M. Gramme (n° 2); car lorsqu'on fait mouvoir simultanément le barreau et l'hélice en présence de l'aimant immobile, il est bien clair que l'on obtient le même résultat que lorsqu'on fait mouvoir (en sens inverse) l'aimant en présence du barreau et de l'hélice immobiles.

9. J'ai successivement étudié les courants induits dépendant des deux causes que je viens d'indiquer, et je vais exposer d'abord les résultats des expériences qui se rapportent à la première. Si l'on prend un barreau d'acier régulièrement aimanté, que l'on place sur le milieu de ce barreau une hélice formée de quelques tours de spire, et qu'après avoir mis cette hélice en communication avec un galvano-

mètre on la fasse glisser rapidement vers l'un ou l'autre des pôles du barreau, on obtient un courant induit dont la direction reste la même, quel que soit le pôle vers lequel l'hélice est poussée. Cette direction ne change pas lorsque l'hélice, franchissant l'extrémité du barreau, est transportée au delà de cette extrémité à une distance quelconque ; le courant induit marche toujours dans le même sens que les courants moléculaires qui, suivant la théorie d'Ampère, constituent le magnétisme du barreau ; on obtient un courant de sens inverse lorsque l'hélice est ramenée sur le barreau et poussée vers sa partie moyenne. Ce fait, depuis longtemps connu, peut être considéré comme une conséquence de la théorie d'Ampère et de la loi fondamentale de l'induction. J'y reviendrai tout à l'heure (n$^{os}$ 20 et suiv.) ; mais, auparavant, je crois utile de faire voir comment il se rattache aux expériences de M. Gramme.

10. Si l'on place à la suite l'un de l'autre deux barreaux d'acier BA, A′B′ (*fig*. 8) régulièrement aimantés et aussi

Fig. 8.

E B N A A′ N′ B′ E′

identiques que possible, en les opposant par leurs pôles de même nom, on obtient un barreau double dans lequel on rencontre, lorsqu'on va d'une extrémité à l'autre, d'abord un pôle simple B que nous supposerons boréal, puis une région neutre N, puis un double pôle austral AA′, puis une deuxième région neutre N′, puis un second pôle boréal B′. Si l'on place sur ce barreau double une hélice formée de quelques tours de spire seulement, et qu'après l'avoir mise en communication avec un galvanomètre on la fasse glisser d'une extrémité à l'autre du barreau, on obtiendra d'abord, en passant du premier pôle boréal B à la première région neutre N, un courant marchant dans un certain sens, puis un courant de sens contraire lorsqu'on passera de cette région neutre au pôle double AA′. Si nous consi-

dérons comme positif le courant moléculaire qui constitue le magnétisme du barreau AB, le déplacement de B à N donnera un courant négatif, d'après ce qui a été dit (n° 9) ; le déplacement de N à A, un courant positif. Quand l'hélice franchira le pôle double AA′ et sera poussée vers la deuxième région neutre N′, le courant induit marchera en sens inverse du courant moléculaire qui constitue le magnétisme du barreau A′B′ ; mais ce courant moléculaire est négatif, puisque sa direction est opposée à celle du courant moléculaire du barreau AB, que nous sommes convenus de considérer comme positif. Le courant induit sera donc encore positif quand l'hélice sera transportée de A′ à N′ ; ce courant redeviendra négatif quand on passera de la deuxième région neutre N′ à l'extrémité B′. Ainsi, lorsque l'hélice se meut constamment dans le même sens, les actions inductrices développées dans l'espace NAA′N′ compris entre les deux régions neutres sont opposées aux actions qui se développent dans les espaces BN, N′B′ placés en dehors de ces régions neutres.

11. On peut ajouter que la somme des premières devient égale à la somme des secondes quand on fait entrer dans cette dernière somme les actions inductrices qui résultent des mouvements effectués en dehors du barreau. Supposons que l'hélice soit placée d'abord en un point E, situé sur le prolongement de l'axe du barreau à une distance suffisante de l'extrémité B pour que l'action du barreau soit insensible. Si l'hélice est transportée de E en B, qu'on la fasse glisser tout le long du barreau jusqu'à l'extrémité B′, et qu'ensuite on la transporte en un point E′ situé sur le prolongement de l'axe du barreau à une distance assez grande de B′ pour que l'action du barreau redevienne insensible, on pourra constater que la somme des courants induits obtenus en passant d'abord de E à N, puis de N′ à E′, est égale et de signe contraire au courant induit obtenu en passant de N à N′, ce qui revient à dire que la somme

totale des forces développées dans toute l'étendue du barreau est nulle. Cette proposition est une conséquence nécessaire des idées théoriques qui seront exposées plus loin (n° 35), mais je ne la présente ici que comme un fait d'expérience. Pour constater ce fait, il suffit de noter les déviations impulsives du galvanomètre, qui correspondent aux trois déplacements que je viens d'indiquer, de E à N, de N à N', de N' à E'; on trouve que la seconde est égale à la somme des deux autres.

12. Maintenant supposons qu'on place un barreau de fer doux en présence d'un aimant dans la position indiquée pour l'expérience du n° 6; ce barreau se constituera sous l'influence de l'aimant dans un état magnétique tout à fait analogue à celui du double barreau de l'expérience du n° 10. A la vérité, les intensités magnétiques ne varieront plus suivant la même loi, et tandis que dans le double barreau chacune des régions neutres se trouve à peu près à égale distance du pôle double et du pôle simple le plus voisin, dans le barreau de fer aimanté par influence, les régions neutres seront beaucoup plus rapprochées du pôle double que du pôle simple ; mais si l'on place sur le barreau de fer une petite hélice et qu'on la fasse mouvoir d'une extrémité à l'autre du barreau, le courant subira les mêmes alternatives que dans l'expérience du n° 10.

13. En outre, on pourra constater que dans le barreau de fer, comme dans le double barreau aimanté, l'action inductrice, développée par le mouvement de l'hélice lorsqu'elle se transporte d'une région neutre à l'autre, est égale à la somme des actions inductrices qui résultent des mouvements exécutés en dehors des régions neutres. Comme, d'ailleurs, les actions inductrices qui proviennent du mouvement de l'hélice, lorsqu'elle est transportée au delà des extrémités A, B du barreau, sont très-petites dans le cas d'un long barreau, il en résulte que dans ce cas la somme des actions inductrices est sensiblement nulle quand l'hélice

est transportée de l'une des extrémités A à l'autre extrémité B, même sans dépasser ces extrémités.

14. Si, au lieu d'employer une hélice composée de huit à dix tours de spire seulement, on emploie une hélice qui embrasse tout l'espace compris entre les deux régions neutres et qui empiète un peu sur ces régions, il est bien clair que les courants induits résultant du déplacement de l'hélice seront tous de même sens, tant que les extrémités de cette hélice ne s'écarteront pas sensiblement des régions neutres.

15. Si, au contraire, on opère sur une hélice qui recouvre toute la longueur du barreau et qu'on lui fasse subir un déplacement peu étendu, la somme des actions inductrices sera sensiblement nulle d'après le n° 13 ; car il est clair que si l'on déplace cette hélice d'une quantité égale à l'épaisseur d'un tour de spire, par exemple, on aura sensiblement le même résultat que si l'on opérait sur un seul tour de spire, et que ce tour de spire fût transporté d'une extrémité du barreau à l'autre.

16. Maintenant, lorsqu'on déplace à la fois le barreau de fer et l'hélice en présence de l'aimant, comme dans l'expérience de M. Gramme, n° 2, il est évident que l'on doit développer la même action inductrice que si l'on déplaçait successivement le barreau et l'hélice. Par exemple, quand on fait avancer simultanément le barreau et l'hélice d'un décimètre, il est clair que l'on doit obtenir le même résultat que si l'on faisait avancer alternativement, d'un millimètre à la fois, le barreau et l'hélice, jusqu'à ce que tous deux eussent parcouru en tout la longueur d'un décimètre. Or, d'après le n° 13, la somme des actions inductrices qui résultent des mouvements de l'hélice est sensiblement nulle; le courant induit que l'on obtient est donc exclusivement ou presque exclusivement dû à la deuxième des causes mentionnées dans le n° 8, c'est-à-dire aux changements qui s'opèrent dans l'état magnétique du barreau.

17. Dans le cas, au contraire, de la machine à rotation, que j'ai sommairement décrite n° 1, le courant induit résulte exclusivement du déplacement de l'hélice : je m'en suis assuré en procédant exactement de la même manière que pour le barreau de fer droit, n$^{os}$ 6 et 7. L'anneau étant dépouillé de l'hélice sans fin qui l'enveloppe quand la machine est complète, j'ai enroulé sur une portion de cet anneau un fil de cuivre couvert de soie, de manière à former un petit toron assez lâche pour pouvoir glisser librement sur l'anneau, et j'ai déterminé les valeurs relatives des courants induits obtenus : 1° en déplaçant le toron seul; 2° en déplaçant simultanément le toron et l'anneau; 3° en maintenant le toron dans une position invariable et en faisant tourner l'anneau seul. La direction et l'amplitude du mouvement restant toujours les mêmes, j'ai trouvé que le courant développé était un peu plus faible dans le deuxième cas que dans le premier, et que dans le troisième cas l'on n'obtenait qu'un courant très-faible, dirigé en sens inverse de ceux qui étaient obtenus dans les deux premiers cas. On voit donc que les changements qui se produisent dans l'état magnétique de l'anneau non-seulement ne contribuent pas à la production du courant fourni par la machine, mais qu'ils lui font obstacle dans une certaine mesure.

18. Le faible courant qui résulte du mouvement de l'anneau seul est dû à la force coercitive du fer. Si l'on suppose que le pôle double appartenant à la partie supérieure de l'anneau se trouve situé, dans l'état de repos, sur la ligne verticale qui passe par le centre de l'anneau, et que le mouvement s'effectue de gauche à droite dans la partie supérieure de l'anneau, le pôle double se trouvera légèrement déplacé vers la droite, en raison de la force coercitive du fer; si donc le toron induit est placé à gauche de la verticale, le pôle s'éloignera un peu de ce toron, et par conséquent le courant induit devra marcher en sens

inverse de celui qui est obtenu lorsque, l'anneau restant immobile, on fait mouvoir le toron seul de gauche à droite, puisque ce dernier mouvement a pour résultat de le rapprocher du pôle.

19. De l'analyse qui précède il résulte que la théorie de la machine de Gramme (n° 1) se confond avec celle de l'expérience n° 6, et qu'au contraire l'expérience de M. Gramme, n° 2, se trouve rattachée à l'expérience n° 7. Il suffira donc, pour rendre entièrement compte des deux expériences de M. Gramme, d'expliquer, d'une manière complète, les expériences plus simples des n$^{os}$ 6 et 7.

20. L'expérience du n° 6 ayant elle-même été rattachée (n$^{os}$ 12 et 13) à l'expérience du n° 10, et par suite à l'expérience du n° 9, il convient d'abord de chercher l'explication de cette expérience n° 9. Cette explication est très-simple lorsqu'on admet, conformément aux vues d'Ampère, qu'un aimant peut être assimilé à un solénoïde formé de circuits équidistants parcourus par des courants de même intensité; mais Ampère a reconnu lui-même que cette assimilation ne peut être admise sans restriction. Comme il en a fait la remarque, le pôle d'un solénoïde est situé à l'extrémité même de ce solénoïde, tandis que le pôle d'un barreau aimanté se trouve toujours à une certaine distance de l'extrémité du barreau. Il est donc naturel de se demander dans quelles limites il est permis d'assimiler les aimants aux solénoïdes, lorsqu'il s'agit des actions inductrices dont nous nous occupons. Pour résoudre cette question, examinons d'abord ce qui devrait se passer dans l'hypothèse d'un solénoïde, tel qu'Ampère le conçoit.

21. Si l'on imagine que sur un tel solénoïde AB l'on fasse glisser un anneau conducteur, il sera aisé de déterminer la direction des courants induits qui se produiront dans l'anneau lorsqu'on le fera passer de l'extrémité A à l'extrémité B du solénoïde. Quand l'anneau sera arrivé à un point quelconque M du solénoïde, il est clair que les

tours de spire de la partie AM, laissée en arrière, tendront à développer dans l'anneau un courant de même sens que celui qui parcourt le solénoïde; au contraire, les tours de spire de la partie MB placée en avant de l'anneau tendront à développer dans cet anneau un courant de sens opposé à celui qui parcourt le solénoïde. Par conséquent la direction du courant induit devra varier suivant que AM sera plus petit ou plus grand que MB, c'est-à-dire suivant que l'anneau aura dépassé ou non le milieu du solénoïde.

22. Il en serait ainsi, du moins, si les actions inductrices s'exerçaient également à toutes distances; mais, comme en réalité elles cessent d'être appréciables dès que la distance à laquelle elles agissent dépasse une certaine limite (très-restreinte lorsque le courant n'est pas d'une grande intensité), il en résulte que, lorsqu'on opère sur un solénoïde d'une certaine longueur, le courant induit ne doit se manifester qu'autant que l'anneau en mouvement se trouve près des extrémités de ce solénoïde; quand il se meut sur la partie moyenne, le courant doit être sensiblement nul. Si l'on suppose, par exemple, qu'au delà de la distance représentée par dix tours de spire l'action inductrice cesse de produire un effet appréciable, il n'y aura pas de courant sensible tant que l'anneau se trouvera à une distance plus grande des extrémités du solénoïde, puisqu'alors les dix tours de spire placés en avant de l'anneau et les dix tours placés en arrière seront seuls efficaces, et que leurs actions se neutraliseront mutuellement.

23. Lorsque l'anneau se rapprochera de l'une des extrémités A du solénoïde, et que sa distance à cette extrémité deviendra plus petite que celle qui est représentée par 10 tours de spire, un courant induit sera développé, et, pour un déplacement donné de l'anneau, l'intensité de ce courant augmentera à mesure que l'anneau se rapprochera de l'extrémité A du solénoïde.

Supposons, en effet, que l'anneau soit placé entre le

dixième et le onzième tour de spire (les tours étant comptés à partir de l'extrémité A), et qu'on le fasse avancer du côté A d'une quantité égale à l'épaisseur d'un tour de spire, on pourra, sans erreur sensible, admettre que, pendant ce petit déplacement, les actions inductrices conservent les mêmes valeurs qu'elles possèdent quand l'anneau se trouve exactement au-dessus du dixième tour. Maintenant désignons par $E_1$, $E_2$, $E_3$,..., $E_{10}$ les valeurs respectives des actions inductrices exercées par le premier, le deuxième, le troisième,..., le dixième tour de spire, ceux-ci étant comptés à partir du tour de spire sur lequel se trouve l'anneau. Ces valeurs $E_1$, $E_2$,..., $E_{10}$ iront en diminuant, puisqu'elles correspondent à des distances de plus en plus grandes. Il est évident, d'ailleurs, en raison de la symétrie, que les actions $E_1$, $E_2$, ..., $E_9$, exercées par les neuf tours de spire situés du côté A, seront neutralisées par les actions égales et opposées qu'exerceront les neuf premiers tours placés du côté B, et qu'il n'y aura d'efficace que le dixième tour. L'action inductrice développée se réduira donc à

$$E_{10}.$$

Quand l'anneau s'avancera d'une nouvelle quantité égale à un tour de spire et franchira le neuvième tour, l'action inductrice correspondant à ce nouveau déplacement sera

$$E_{10} + E_9.$$

Si l'anneau continue à se mouvoir de la même quantité à la fois jusqu'à l'extrémité A du barreau, les valeurs des forces correspondant à chacun des dix déplacements effectués seront pour

Le premier. . . . . $E_{10}$,
Le deuxième. . . . $E_{10} + E_9$,
Le troisième. . . . $E_{10} + E_9 + E_8$,
. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .
Le dixième. . . . . $E_{10} + E_9 + E_8 + \ldots + E_2 + E_1$.

L'action inductrice, correspondant à un déplacement déterminé de l'anneau, croît, comme on le voit, à mesure que celui-ci se rapproche de l'extrémité du solénoïde.

24. Lorsque l'anneau, placé d'abord entre le dixième et le onzième tour de spire, est transporté au delà de l'extrémité A du solénoïde, à une distance de cette extrémité égale à la moitié d'un tour de spire, il résulte de ce qui précède que la somme des actions inductrices développées pendant ce mouvement est égale à

$$10\,E_{10} + 9\,E_9 + 8\,E_8 + \ldots + 2\,E_2 + E_1.$$

Maintenant supposons que l'anneau continue à se mouvoir au delà du solénoïde en restant parallèle à lui-même et en conservant son centre sur l'axe du solénoïde; s'il est poussé assez loin du solénoïde pour que l'action de celui-ci devienne inappréciable, il sera facile de reconnaître, en raisonnant comme dans le numéro précédent, que la somme des actions inductrices développées pendant ce mouvement sera encore égale à

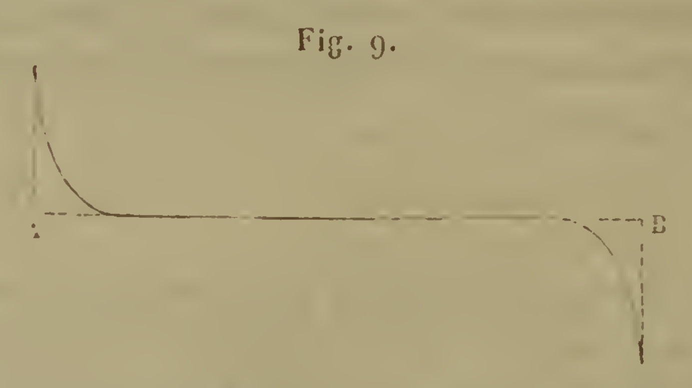
$$10\,E_{10} + 9\,E_9 + 8\,E_8 + \ldots + 2\,E_2 + E_1.$$

On voit donc que, lorsque l'anneau placé sur la partie moyenne du solénoïde est transporté à l'une de ses extrémités, le courant induit développé est exactement égal à celui que l'on obtient quand l'anneau placé sur cette extrémité est poussé hors du solénoïde assez loin pour qu'il ne se produise plus d'action appréciable.

25. Les conclusions des deux numéros précédents se trouvent exactement vérifiées par l'expérience lorsque l'on opère, comme je l'ai supposé, sur un véritable solénoïde; mais il n'en est plus tout à fait de même lorsqu'on remplace le solénoïde par un barreau aimanté. Supposons que ce barreau soit divisé en parties égales d'un centimètre, par exemple, et que l'on fasse marcher un anneau conducteur de l'une de ses extrémités à l'autre, en ne lui

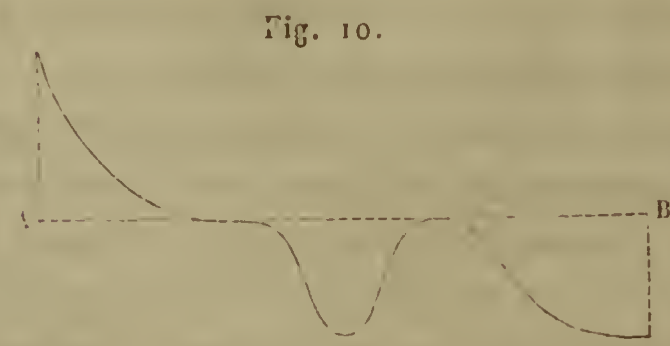
faisant parcourir à la fois qu'une seule division. Si l'on note la déviation du galvanomètre correspondant à chaque centimètre parcouru, on pourra tracer la *courbe des intensités*, en prenant pour abscisses les longueurs mesurées sur le barreau, et pour ordonnées les déviations galvanométriques correspondantes. Or j'ai exécuté ce tracé pour un certain nombre de barreaux, et voici le résultat que j'ai obtenu : la forme de la courbe des intensités varie d'un barreau à l'autre, et presque toujours, pour le même barreau, de l'une de ses extrémités à l'autre; souvent elle présente des inflexions, des points maxima et minima, et, dans tous les cas, elle s'élève moins rapidement dans le voisinage des extrémités du barreau qu'elle ne le ferait si le barreau était remplacé par un solénoïde. Dans le cas d'un solénoïde, la forme de la courbe est toujours celle qu'indique la *fig.* 9, et, dans le cas d'un barreau aimanté, on

Fig. 9.




trouve des courbes telles que celle qui est représentée *fig.* 10.

Fig. 10.




En outre, le courant qui est obtenu quand l'anneau est transporté de la partie moyenne de l'aimant à l'une de ses extrémités est toujours de beaucoup plus grand que le cou-

rant qui se produit lorsque l'anneau placé près de cette extrémité est repoussé à une distance assez grande pour que l'aimant ne puisse plus exercer d'action appréciable sur lui.

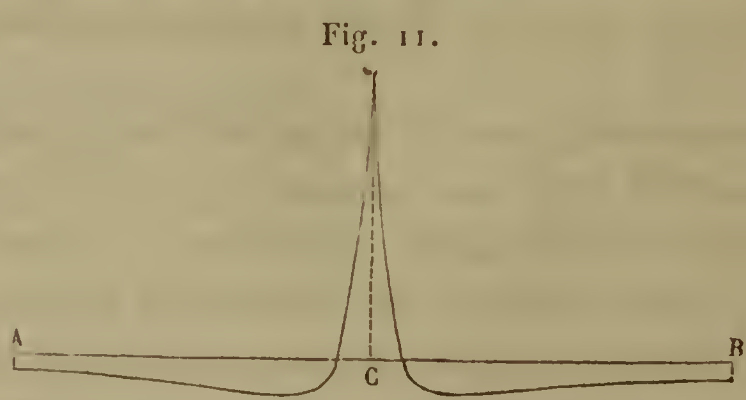
26. Les aimants ne peuvent donc pas être complétement assimilés aux solénoïdes, du moins aux solénoïdes composés de circuits équidistants parcourus par des courants de même intensité. Pour rendre compte des faits que je viens d'exposer, on est conduit, si l'on veut rattacher la théorie des aimants à celle des solénoïdes, à considérer les aimants comme des solénoïdes formés de circuits équidistants parcourus par des courants dont l'intensité varie d'un circuit à l'autre suivant une loi déterminée, ou, ce qui revient au même, comme des solénoïdes formés de circuits parcourus par le même courant, mais placés, les uns par rapport aux autres, à des distances qui varient suivant une certaine loi. Pour que des solénoïdes de cette dernière espèce présentent les propriétés indiquées dans les deux numéros précédents, il suffit que la distance des circuits, uniforme dans la partie moyenne du solénoïde, augmente à partir d'un certain point plus ou moins éloigné de l'extrémité. J'ai vérifié cette conclusion par des expériences directes, bien qu'elle fût à peu près évidente d'elle-même.

27. Comme on le voit, il est facile d'expliquer les expériences des n$^{os}$ 9 et 10 en admettant les idées d'Ampère sur la constitution des aimants; seulement, au lieu de considérer les aimants comme des solénoïdes à intensité constante, il faut les considérer comme des solénoïdes à intensité variable. Cette notion admise, l'expérience décrite dans les n$^{os}$ 6 et 12 s'explique aussi facilement que celles des n$^{os}$ 9 et 10. J'ai exécuté cette expérience sur un certain nombre de barreaux. J'ai tracé, pour chacun d'eux, la courbe des intensités en procédant comme je l'ai indiqué n$^{o}$ 25, et voici les résultats que j'ai obtenus en opérant sur

un barreau de 1 mètre de longueur et de 20 millimètres de diamètre.

Lorsque l'aimant permanent est placé vis-à-vis du milieu du barreau de fer, les deux branches de la courbe des intensités sont symétriques, et chacune d'elles présente les caractères suivants : à partir du pôle double, l'intensité décroît rapidement; elle devient nulle à la distance de 4 centimètres environ, reste sensiblement nulle pour les 2 centimètres suivants, puis change de signe, augmente rapidement et atteint, vers la distance 8 centimètres, une valeur maxima qu'elle conserve jusqu'à la distance 17 ou 18; enfin, au delà de cette distance, elle diminue lentement et graduellement jusqu'à l'extrémité du barreau, et redevient sensiblement nulle quand l'anneau induit dépasse cette extrémité; la forme de la courbe est à peu près celle qu'indique la *fig.* 11. Pour qu'un solénoïde de 50 centimètres donnât les mêmes résultats, il faudrait que, à partir d'un certain point situé à 5 ou 6 centimètres de l'une des extrémités du solénoïde, l'intensité du courant allât en diminuant jusqu'à l'extrémité opposée, ou, ce qui revient au même, que dans cet intervalle la distance des tours de spire allât toujours en augmentant.

Fig. 11.




28. Nous avons supposé dans le numéro précédent que l'aimant était placé vis-à-vis du milieu du barreau de fer doux; considérons maintenant le cas où l'aimant partage le barreau en deux parties inégales, et supposons, pour fixer le langage, que les longueurs de ces parties soient

20 et 80 centimètres. Si l'on détermine par expérience les courbes qui représentent les intensités des courants induits, on trouve ce résultat assez singulier, que la courbe qui représente les intensités de la petite branche est sensiblement identique avec celle qui représente les intensités correspondant aux 20 premiers centimètres de la longue branche (*fig.* 12).

Fig. 12.

O A M M′ B O′ C

29. Le courant que l'on obtient, en transportant l'anneau induit du point C où l'axe de l'aimant coupe l'axe du barreau de fer en un point M appartenant à la région neutre située sur la longue branche, est plus petit que le courant qui est obtenu lorsque l'anneau est transporté du point M en un point O situé au delà de l'extrémité A, à une distance assez grande pour que l'action du barreau puisse être considérée comme nulle. Au contraire, quand on transporte l'anneau du point C en un point M′, de la région neutre située sur la petite branche CB, le courant développé est plus petit que celui qui est obtenu en passant du point M′ au point O′, situé au delà de l'extrémité B, à une distance assez grande pour que l'action du barreau devienne insensible. Mais la somme des deux courants obtenus, en transportant successivement l'anneau induit du point C à l'une ou à l'autre des régions neutres, reste égale à la somme des courants obtenus en passant des régions neutres aux points O et O′ situés en dehors du barreau (*voir* plus loin, n° 43). Cette somme conserve une valeur à peu près constante pour un aimant et un barreau de fer

donnés lorsque la distance de l'aimant au barreau reste la même; pourtant cette valeur n'est pas tout à fait invariable : elle atteint son maximum lorsque le barreau se trouve partagé en deux parties égales; elle subit une diminution sensible quand les longueurs respectives des parties sont très-inégales, 10 et 90 centimètres par exemple.

30. Maintenant revenons au cas de l'anneau de la machine de M. Gramme qui nous a servi de point de départ (n° 1); il est plus simple que celui du barreau droit que nous venons de considérer. Lorsque l'anneau induit est placé sur un barreau droit, il peut se mouvoir ou dans l'intervalle qui sépare les deux régions neutres, ou dans les intervalles situés au delà de ces régions; dans le cas de la machine de M. Gramme, la disposition des pièces est telle, que l'hélice se meut toujours entre les deux régions neutres; mais, dans un cas comme dans l'autre, le courant induit résulte de l'action du *pôle double* développé par influence dans le barreau ou dans l'anneau de fer doux. Ce *pôle double* n'est pas autre chose que ce que l'on a coutume d'appeler un *point conséquent;* mais je crois préférable d'employer la dénomination de *pôle double* pour une raison que je vais indiquer.

Dans une hélice, dont les tours de spire sont équidistants et parcourus par un courant d'intensité constante, il ne peut exister de *points conséquents*, à moins que l'hélice ne soit formée de plusieurs parties enroulées alternativement en sens contraire; mais quand on suppose que les diverses parties de l'hélice sont parcourues par des courants d'intensités différentes, il est aisé de concevoir qu'il peut exister des *points conséquents*, alors même que la direction du courant reste constante pour toute la longueur de l'hélice. Supposons, par exemple, que dans le premier tiers de cette longueur l'intensité du courant inducteur soit représentée par 2, qu'elle se trouve réduite à 1 dans le deuxième tiers, et que, dans le troisième, elle s'élève de nouveau à 2 : il

est aisé d'apercevoir que le courant induit changera trois fois de direction quand on fera passer l'anneau d'un bout du solénoïde à l'autre. Il peut donc se produire deux sortes de *points conséquents :* les uns résultant d'un changement dans la direction du courant inducteur, les autres dus à de simples variations d'intensité. Pour éviter toute confusion entre ces deux sortes de points conséquents, j'ai désigné par le nom de *pôles doubles* les *points conséquents* de la première espèce.

31. On peut tracer la courbe des intensités (n° 25) dans le cas de l'anneau circulaire de la machine de M. Gramme aussi bien que dans le cas d'un barreau droit. Pour obtenir une série de points appartenant à cette courbe, j'ai fait parcourir au toron induit (n° 17) toute la demi-circonférence supérieure de l'anneau, en procédant par arcs de 10 degrés, et en notant, pour chaque déplacement, la déviation correspondante du galvanomètre; on trouvera dans le tableau suivant l'indication des résultats obtenus de cette façon. Le zéro de la division a été pris sur la ligne horizontale passant par le centre de l'anneau en dehors des pôles de l'aimant en fer à cheval; le diamètre extérieur de l'anneau sur lequel j'ai opéré était de 113 millimètres.

| Déplacement du toron. | Déviation du galvanomètre. | Déplacement. du toron. | Déviation du galvanomètre |
|---|---|---|---|
| De 0 à 10.... | 0,8 | De 90 à 100.. | 16,2 |
| De 10 à 20.... | 1,2 | De 100 à 110.. | 15,4 |
| De 20 à 30.... | 2,6 | De 110 a 120.. | 14,0 |
| De 30 à 40.... | 4,5 | De 120 à 130.. | 13,2 |
| De 40 à 50.... | 8,6 | De 130 à 140.. | 9,1 |
| De 50 à 60.... | 12,7 | De 140 à 150.. | 6,0 |
| De 60 à 70.... | 18,8 | De 150 à 160.. | 4,0 |
| De 70 à 80.... | 17,7 | De 160 à 170.. | 2,3 |
| De 80 à 90.... | 15,2 | De 170 à 180.. | 1,2 |

On voit que l'intensité du courant induit qui correspond

à un déplacement déterminé du toron augmente régulièrement jusqu'à 80 degrés environ et qu'ensuite elle diminue jusqu'à 180 degrés.

La variation de cette intensité présente une certaine anomalie entre 80 et 100 degrés : l'intensité, après avoir subi vers 90 degrés un léger décroissement, éprouve vers 100 degrés une certaine recrudescence. Bien que les dispositions de mon appareil fussent assez grossières, je ne crois pas que cette anomalie doive être considérée comme une erreur d'observation ; je crois qu'elle existe réellement et qu'elle dépend de l'échancrure ménagée dans la branche de l'aimant en fer à cheval (*fig.* 1).

La distance qui sépare les deux régions neutres est égale à la moitié de la circonférence de l'anneau ; si on la rectifie, elle est de 15 centimètres environ et dépasse de beaucoup la distance des régions neutres dans le cas d'un barreau droit. Cette différence entre les deux distances dépend surtout de cette circonstance, que dans la machine Gramme l'anneau est placé parallèlement au fer à cheval, tandis que dans les expériences des n$^{os}$ 6 et 12 le barreau droit est placé vis-à-vis de l'une des faces polaires, perpendiculairement à l'aimant. Si l'on dispose un barreau droit parallèlement à l'une des branches d'un aimant en fer à cheval, on constate que la distance des régions neutres est beaucoup plus grande que dans le cas ou le barreau est placé perpendiculairement à la même branche.

D'après le tableau qui précède, les mouvements du toron qui s'exécutent dans les intervalles de zéro à 30 degrés ou de 150 à 180 degrés ne donnent naissance qu'à des courants induits très-faibles; il résulte de là que dans la machine de M. Gramme les portions de l'hélice sans fin qui se trouvent situées soit entre zéro et 30 degrés, soit entre 150 et 180 degrés, n'ajoutent presque rien à la somme des forces électromotrices mises en jeu, et comme elles augmentent la résistance du circuit, elles peuvent en définitive

diminuer l'intensité du courant développé, quand la résistance interpolaire n'est pas très-grande; il y a donc avantage à les retirer du circuit : on y parvient en donnant aux frotteurs F (*fig.* 3 et 4) assez d'étendue pour qu'ils touchent à la fois toutes les pièces R qui correspondent aux portions d'hélice qu'on veut supprimer.

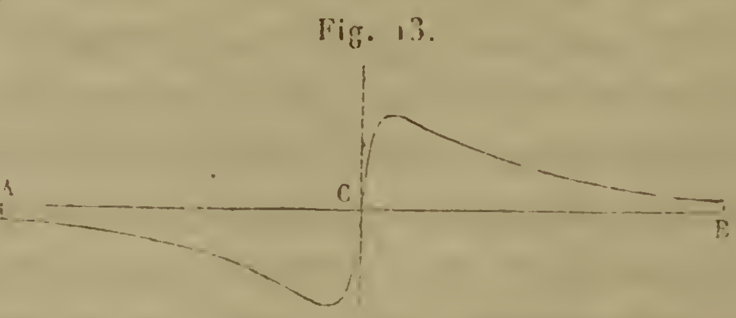
32. Jusqu'à présent nous ne nous sommes occupés que des courants induits qui peuvent être obtenus en faisant mouvoir un anneau conducteur ou une hélice le long d'un barreau de fer ou d'acier dont l'état magnétique est supposé invariable; nous allons considérer maintenant les courants qui peuvent résulter d'un changement dans l'état magnétique du barreau.

Supposons que le pôle N de l'aimant soit placé vis-à-vis du point C, milieu du barreau de fer AB, à une distance déterminée du barreau, l'anneau destiné à recevoir l'induction se trouvant en un point quelconque M; si l'on vient à éloigner l'aimant, le barreau reviendra à l'état neutre et il se produira dans l'anneau un courant induit de désaimantation. La direction de ce courant changera de signe suivant que l'anneau sera placé à droite ou à gauche de C, et son intensité variera suivant la position qu'occupera l'anneau. Supposons que le barreau soit divisé en parties égales, de 1 centimètre par exemple, que l'anneau induit soit successivement placé sur chacun des points de division, et que pour chacune des positions on détermine expérimentalement l'intensité du *courant de désaimantation*, on pourra représenter graphiquement les résultats des expériences en prenant pour abscisse la distance de l'anneau au point C et pour ordonnée la déviation galvanométrique obtenue au moment de la désaimantation. La courbe tracée par cette méthode présente la forme qu'indique la *fig.* 13. Je l'appellerai *courbe de désaimantation*.

33. Cette courbe représente l'action inductrice développée en chacun des points du barreau, lorsque le magné-

tisme de ce barreau vient à disparaître ; or, si l'on considère le barreau comme un solénoïde à intensité variable (26), l'action inductrice doit varier en général avec un certain nombre de circonstances : elle dépend évidemment du nombre plus ou moins grand de circuits inducteurs qui se trouvent à portée d'agir sur le conducteur induit, elle dépend de la distance à laquelle s'exercent les actions de ces circuits, elle dépend enfin de l'intensité du courant qui les parcourt ; mais lorsqu'on opère sur un solénoïde d'une certaine longueur, le nombre des circuits qui peuvent agir efficacement sur l'anneau induit reste le même tant que l'anneau se trouve placé à une distance des extrémités du solénoïde plus grande que la limite des actions appréciables (22). Les distances auxquelles s'exercent les actions respectives des circuits restent aussi les mêmes ; il n'y a de variable que l'intensité du courant qui parcourt les circuits inducteurs. Si donc on laisse de côté les parties du solénoïde voisines des extrémités, on peut dire que la *courbe de désaimantation* représente l'intensité moyenne du courant inducteur correspondant aux divers points du solénoïde.

Fig. 13.




34. On ne voit pas au premier coup d'œil comment la *courbe de désaimantation* peut être tracée dans le cas d'un aimant permanent, puisqu'on n'a pas alors de moyen rapide de faire disparaître le magnétisme ; mais une remarque très-simple permet, même dans ce cas, de déterminer la valeur des courants induits que l'on obtiendrait s'il était possible d'anéantir instantanément l'aimantation. Lorsqu'une hélice est placée sur un barreau de fer aimanté par

influence et que l'on fait disparaître le magnétisme, en éloignant l'aimant du barreau, le courant induit qui se produit ne peut être dû, suivant la remarque de Faraday, qu'à l'interruption d'une action permanente de nature inconnue à laquelle il a donné le nom d'*action électrotonique*. Or il paraît évident, quand on se place à ce point de vue, qu'il y a deux manières équivalentes de faire cesser l'*action électrotonique* : l'une consiste à supprimer l'aimantation du barreau, l'autre à pousser l'hélice au delà de l'extrémité de ce barreau, à une distance suffisante pour qu'il ne puisse plus exercer d'action sur elle. L'expérience prouve en effet que ces deux opérations donnent exactement le même résultat. On ne peut pas douter qu'il en serait de même dans le cas d'un aimant permanent, si l'on possédait un moyen d'anéantir instantanément le magnétisme. D'après cela, si l'on place une petite hélice sur un point déterminé M d'un barreau d'acier aimanté et qu'on la fasse glisser au delà de l'extrémité du barreau, à une distance suffisante pour que le barreau ne puisse plus exercer d'action sur elle, le courant induit que l'on obtiendra sera le courant de désaimantation correspondant au point M.

35. Il existe une relation remarquable entre la courbe de désaimantation dont il est question dans les numéros précédents et la courbe des intensités (n° 25). Lorsqu'un anneau conducteur est placé sur un barreau aimanté et transporté du point M au point M', il paraît évident que le courant induit développé est la différence des courants que l'on obtiendrait : 1° en plaçant l'anneau en M et en le poussant ensuite au delà de l'extrémité A du barreau jusqu'en un point O assez éloigné pour que le barreau n'exerce plus d'action sensible sur lui ; 2° en plaçant l'anneau en M' et en le transportant également en O. Mais, d'après ce qui a été dit au numéro précédent, ces deux courants induits sont respectivement égaux aux courants de désaimantation qui correspondent aux points M et M'. Donc le courant induit

développé par le déplacement de l'anneau, lorsqu'il est transporté de M en M′, est égal à la différence des *courants de désaimantation* appartenant aux points M et M′. Cette relation a été vérifiée par de nombreuses expériences. D'après cela, si l'on imagine que l'anneau soit placé au point du barreau dont l'abscisse est $x$, et qu'on lui fasse subir un petit déplacement de grandeur déterminée, l'intensité du courant induit résultant de ce déplacement sera sensiblement proportionnelle à $\frac{dy}{dx}$, $y$ étant l'ordonnée de la courbe de désaimantation. Or cette intensité est précisément l'intensité représentée par la courbe des intensités telle qu'elle a été définie (n° 25). Si donc on désigne par $y'$ l'ordonnée de cette dernière courbe, on aura la relation $y' = K\frac{dy}{dx}$, K représentant une constante.

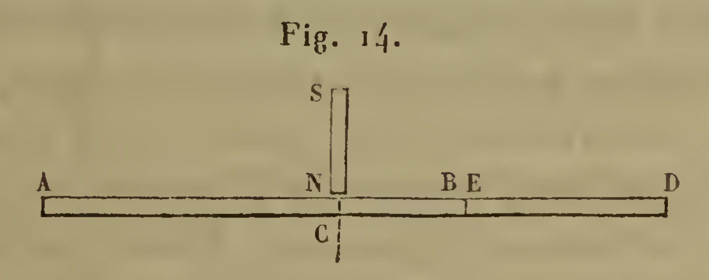
36. D'après ce qui précède on voit que, lorsque l'on considère un barreau aimanté comme un solénoïde à intensité variable, l'intensité magnétique qui correspond à un point donné dépend non de l'intensité moyenne des courants qui parcourent les circuits inducteurs voisins de ce point, mais bien de la variation plus ou moins rapide que subit cette intensité lorsque l'on passe du point considéré à un point voisin. En d'autres termes, l'intensité magnétique n'est pas proportionnelle à l'ordonnée de la courbe de désaimantation, elle est proportionnelle à l'inclinaison de cette courbe par rapport à l'axe des $x$.

A la vérité, le procédé que j'emploie (n° 25) pour déterminer l'intensité magnétique qui correspond à un point donné du barreau n'est pas celui dont on a coutume de faire usage. Ordinairement on se sert de la méthode de Coulomb, qui consiste à faire osciller une courte aiguille aimantée en face des divers points du barreau. Je ne sais pas si ces deux méthodes donnent des résultats exactement concordants; je n'ai pas établi entre elles de comparaison rigou-

reuse, mais je me suis assuré que les indications qu'elles fournissent varient du moins dans le même sens. Lorsque l'intensité du courant induit correspondant à un déplacement donné augmente, le nombre des oscillations de l'aiguille aimantée augmente aussi; quand la direction du courant induit est intervertie, la polarité accusée par l'aiguille aimantée change de signe. Ainsi la courbe qui représente l'intensité mesurée par le procédé du n° 25 représente aussi, au moins approximativement, l'intensité déterminée par la méthode habituelle.

37. Le principe posé dans le numéro précédent permet de rendre compte de deux faits, en apparence contradictoires, que je vais indiquer. Supposons qu'un barreau de fer AB (*fig.* 14), de 1 mètre de longueur, par exemple,

Fig. 14.

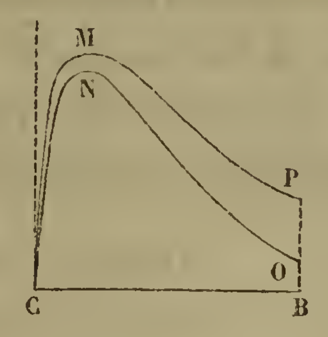



soit mis en présence d'un aimant NS; que celui-ci, toujours dirigé perpendiculairement au barreau, soit placé en C, à 30 centimètres de son extrémité B, et qu'une petite hélice soit établie sur le barreau entre l'aimant et l'extrémité B. Si l'on place à la suite du barreau AB, du côté B, un second barreau de fer ED, on pourra constater qu'un courant induit est développé dans l'hélice au moment où les deux barreaux sont mis en contact. La direction de ce courant reste la même, quelle que soit la position de l'hélice entre l'aimant et l'extrémité B du barreau : son intensité seule varie; cette intensité augmente à mesure que l'hélice se rapproche de l'extrémité B. La direction du courant induit indique toujours un accroissement d'aimantation dans le barreau. Ce fait n'a rien de surprenant lorsque l'hélice est placée tout près de l'extrémité B du

barreau AB, parce que, dans ce cas, le courant induit peut être attribué au magnétisme développé dans le barreau ED; mais on peut s'assurer par des expériences directes que l'action inductrice résultant de l'aimantation ou de la désaimantation d'un barreau ne se fait pas sentir d'une manière appréciable au delà d'une distance de 4 ou 5 centimètres, du moins dans les conditions où j'ai opéré. Lors donc que l'hélice est placée à 10 ou 15 centimètres de l'extrémité B, le courant induit qui se manifeste dans cette hélice, au moment où le barreau ED est mis en contact avec le barreau AB, ne peut pas provenir de l'aimantation du premier barreau; il ne peut résulter que d'un accroissement d'aimantation dans les parties du barreau AB qui avoisinent l'hélice. Maintenant voici où réside l'espèce de contradiction dont j'ai parlé: si l'on explore l'état magnétique des diverses parties du barreau AB, comprises entre l'aimant et l'extrémité B, on trouve que l'adjonction du barreau ED, au lieu d'augmenter l'intensité magnétique de ces parties, la diminue légèrement. Ainsi, par exemple, si l'on place l'hélice à 10 centimètres de B, puis qu'on la déplace de 1 centimètre et qu'on note la déviation du galvanomètre produite par le déplacement, on trouve que cette déviation est un peu plus petite quand le barreau ED est placé à la suite du barreau AB que lorsque le barreau ED est supprimé. Si l'on fait osciller une courte aiguille aimantée en face d'un point déterminé du barreau AB, on trouve que le nombre des oscillations exécutées en un temps donné est plus petit lorsque les deux barreaux sont placés à la suite l'un de l'autre que dans le cas où le barreau ED est mis de côté. Enfin l'on peut constater qu'un bout de fil de fer d'un poids convenablement choisi, qui peut dans le premier cas rester attaché à une certaine partie du barreau, n'est plus retenu dans le second par la même partie. On est donc conduit à admettre tout à la fois que l'aimantation de la partie CB du barreau AB augmente

et que l'intensité magnétique de cette même partie diminue; mais ces faits peuvent très-bien se concilier. Si l'on trace les courbes de désaimantation de la portion du barreau CB : 1° dans le cas où le barreau ED est placé à la suite du barreau AB; 2° dans le cas où le barreau ED est mis de côté, on trouve que la première des deux courbes CMP (*fig.* 15) est partout supérieure à la seconde CNO, mais qu'elle a moins de pente, qu'elle s'abaisse moins rapidement vers l'axe des abscisses; l'intensité du courant inducteur est donc partout augmentée par l'adjonction du barreau ED, mais elle l'est inégalement, de telle manière que le courant se rapproche de l'uniformité; l'intensité du barreau se trouve donc diminuée, d'après la notion établie dans le numéro précédent, bien que l'intensité du courant inducteur ait augmenté dans toute l'étendue du solénoïde, qu'il y ait eu en d'autres termes accroissement d'aimantation.

Fig. 15.

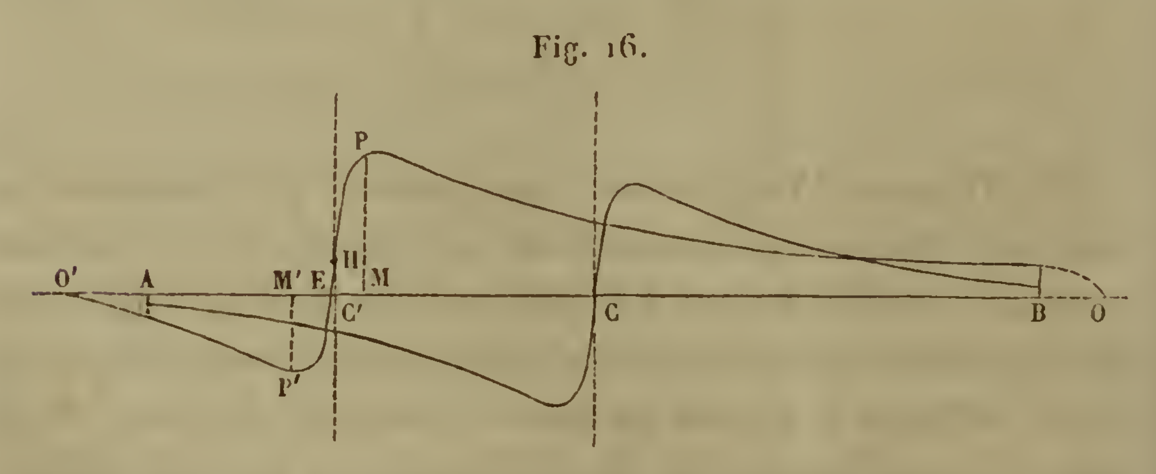



38. D'après l'explication qui précède, l'intensité du courant obtenu au moment où le barreau ED est mis en contact avec le barreau AB doit être égale à la différence des intensités des courants de désaimantation que l'on obtient : 1° dans le cas où les deux barreaux sont placés à la suite l'un de l'autre; 2° dans le cas où le barreau ED est mis de côté, la position de l'hélice induite restant la même dans toutes les expériences. J'ai constaté qu'il en est réellement ainsi.

39. Revenons maintenant à l'expérience du n° 7 qui, comme on va le voir, présente une certaine analogie avec

celle du n° 37. Lorsqu'on opère dans les conditions indiquées n° 7, la direction du courant reste toujours la même quand on fait mouvoir le barreau dans le même sens; elle ne change pas avec la position de l'hélice sur le barreau : on peut placer cette hélice à droite ou à gauche du pôle double, sur la partie du barreau que comprennent les deux régions neutres ou en dehors de cette partie, le courant marche toujours dans le même sens. Si le barreau de fer est poussé de B vers A, la direction du courant indique que l'aimantation s'accroît dans la partie BC qui s'allonge, et qu'elle diminue dans la partie AC qui se raccourcit. On retrouve ici l'espèce de contradiction signalée dans l'expérience du n° 37; car il résulte de la forme de la courbe des intensités n° 28 qu'à distances égales du pôle double l'intensité est la même pour les deux parties du barreau, alors même qu'elles sont de longueurs très-inégales. Mais, pour se rendre compte des faits observés, il suffit de tracer les *courbes de désaimantation* correspondant aux deux positions que le barreau de fer occupe à l'origine et à la fin de son mouvement; on reconnaît que ces deux courbes (*fig.* 16) sont exactement de même forme, et diffèrent uni-

Fig. 16.




quement l'une de l'autre par la position qu'elles occupent. Pour obtenir la seconde, il suffit de déplacer la première tout d'une pièce, de telle manière que tous les points de la branche CA se rapprochent de l'axe des $x$ d'une même quantité, et que tous les points de la branche CB s'éloignent

de l'axe des $x$ de la même quantité. D'après cela, si l'on compte toujours les abscisses à partir du point C où l'axe des abscisses est coupé par l'axe de l'aimant, les valeurs de $\frac{dy}{dx}$, qui correspondent à une valeur donnée de $x$, sont les mêmes pour les deux courbes, bien que les valeurs de $y$ soient différentes, et comme l'intensité du courant induit qui résulte d'un déplacement donné de l'anneau dépend uniquement de la fonction $\frac{dy}{dx}$, on conçoit que cette intensité doit demeurer constante, bien que l'intensité du courant inducteur varie.

Le courant produit par le déplacement du barreau AB conserve toujours la même direction, comme je l'ai dit plus haut, quelle que soit la position de l'hélice induite à droite ou à gauche du pôle double. Ce fait s'explique tout naturellement par cette circonstance, que les deux parties du barreau doivent être considérées comme des solénoïdes parcourus par des courants de sens contraire, et que, par conséquent, l'action inductrice, qui résulte de l'accroissement d'intensité d'un de ces courants, agit dans le même sens que l'action inductrice qui résulte de la diminution d'intensité de l'autre courant.

40. Nous venons de voir dans le numéro précédent que, lorsqu'on fait avancer le barreau de fer de B vers A, la courbe de désaimantation se déplace en restant parallèle à elle-même, de telle manière que toutes les ordonnées sont diminuées ou augmentées d'une même quantité. Il résulte de là que l'intensité du courant induit, qui correspond à un déplacement donné du barreau de fer, est absolument indépendante de la distance qui sépare l'hélice induite de l'aimant permanent. Cette conclusion a été vérifiée par des expériences directes.

41. Il faut remarquer, toutefois, que des déplacements égaux du barreau ne donnent pas des courants induits ri-

goureusement égaux, lorsqu'on fait varier les points de départ et d'arrivée. Si l'on opère sur un barreau de 1 mètre, par exemple, et si l'on fait glisser le barreau de manière que l'aimant, primitivement placé devant le point $0^m,50$, se trouve amené devant le point $0^m,60$, le courant induit qui résulte de ce mouvement n'est pas tout à fait égal à celui que l'on obtiendrait si l'aimant, d'abord placé devant le point $0^m,10$, était amené devant le point $0^m,20$. Pour un déplacement de grandeur donnée, l'intensité du courant induit diminue à mesure que les parties AC, BC du barreau se rapprochent de l'égalité.

Cette intensité, d'ailleurs, est toujours liée, par une relation très-simple, à celle des courants induits obtenus par désaimantation dans les positions de départ et d'arrivée. Lorsque l'aimant et l'hélice conservent des positions invariables, et que le barreau est transporté de la position M à la position M', le courant induit qui résulte de ce mouvement est égal à la différence des courants induits que l'on obtiendrait : 1° en plaçant le barreau dans la position M, et en éloignant l'aimant de manière à ramener le barreau à l'état neutre ; 2° en plaçant le barreau dans la position M', et en le désaimantant également dans cette position. J'ai vérifié par de nombreuses expériences l'exactitude de cette relation.

42. Si on la rapproche de celles qui ont été déjà mentionnées dans les nos 35 et 38, on remarquera qu'elles peuvent toutes être comprises dans l'énoncé suivant : « Étant donnés un barreau magnétique et un anneau conducteur placé sur ce barreau, si l'on modifie d'une manière quelconque la position de l'anneau ou l'état magnétique du barreau, le courant induit, résultant de la modification introduite, sera toujours égal à la différence des courants que l'on obtiendrait en anéantissant complétement l'état magnétique d'abord avant, puis après la modification du système. » Toutes les recherches relatives

aux courants induits se trouvent ainsi ramenées à une seule espèce de détermination, à la détermination du courant qui se produit quand le magnétisme est anéanti, ou, si l'on veut, quand le courant du solénoïde inducteur vient à cesser.

43. Lorsque l'aimant permanent partage le barreau de fer en deux parties égales, la courbe de désaimantation coupe l'axe des $x$ au point C lui-même, c'est-à-dire au point où l'axe de l'aimant rencontre l'axe du barreau; mais quand, au contraire, l'aimant partage le barreau en deux parties inégales C'A C'B (*fig.* 16), le point E, où la courbe de désaimantation coupe l'axe des $x$, ne coïncide plus exactement avec le point C', et se trouve rejeté du côté de la plus petite partie C'A, à une distance qui s'élève quelquefois à 6 ou 8 millimètres. Cette circonstance permet d'expliquer d'une manière complète les faits énoncés dans le n° 29. Le courant obtenu en transportant l'anneau induit de P' en O' est représenté par l'ordonnée M'P'; le courant obtenu en transportant l'anneau de P' en C' est représenté par la somme des ordonnées M'P' + C'H; le second est donc plus grand que le premier.

Le courant induit obtenu en passant de P en O est représenté par l'ordonnée MP; le courant induit obtenu en passant de P en C' est représenté par la différence des ordonnées MP — C'H. Le premier est donc plus grand que le second.

Mais la somme des courants que l'on obtient en transportant l'anneau, d'abord de P en C', puis de C' en P', est représentée par la somme des ordonnées MP + M'P'; la somme des courants que l'on obtient en transportant l'anneau, d'abord de O en P, puis de P' en O', est également représentée par la somme des ordonnées MP + M'P'. Donc la somme des deux premiers courants est égale à la somme des deux seconds.

# SUR LES FLAMMES DES GAZ COMPRIMÉS;

Par M. F. BENEVIDES,
Professeur de Physique à l'Institut industriel de Lisbonne.

---

Les gaz combustibles comprimés, quand ils brûlent à l'air libre, donnent lieu à des phénomènes très-intéressants, qui peuvent être très-facilement observés avec mon appareil de compression ([1]).

L'appareil contenant du gaz d'éclairage comprimé, si on le fait sortir par un ajutage de chalumeau, en ouvrant peu le robinet, et si on l'enflamme, on observe que la flamme a un plus grand éclat que celui de la flamme du gaz d'éclairage des villes, dont la pression n'est supérieure à la pression atmosphérique que de quelques centimètres d'eau habituellement; le plus grand éclat de la flamme du gaz comprimé est dû à la plus grande quantité de charbon qu'il contient sous le même volume, et qui avant de brûler se dépose incandescent au sein de la flamme.

Si on laisse le robinet plus ouvert, alors la vitesse d'écoulement du gaz augmente, l'air est entraîné, il se mélange avec le gaz, la combustion s'active, le carbone et l'hydrogène brûlent ensemble, l'éclat de la flamme diminue ou disparaît, et la température s'élève beaucoup : il se produit un effet analogue à celui de la lampe de Bunsen.

Les dimensions de la flamme du gaz comprimé dépendent de la pression et des dimensions du chalumeau. Sortant du réservoir, le gaz se dilate, ce qui fait que la flamme s'élargit aussi à partir de l'orifice de l'ajutage.

Un phénomène bien remarquable se produit quand la pression est grande, aussi bien que la vitesse et la quantité

---

([1]) Cet appareil se trouve décrit dans le *Journal de Sciencias mathematicas, physicas et naturaes* de Lisbonne, n° 12, décembre 1871.

de gaz qui s'écoule de l'appareil de compression; c'est que la flamme ne commence pas à l'orifice de sortie du gaz, mais seulement à une certaine distance; il reste un espace obscur *ab* entre la flamme *bc* et l'ajutage *ad* par où s'écoule le gaz (*fig.* 1, *Pl. V*). Parfois il paraît à l'orifice une petite auréole lumineuse suivie du grand espace obscur qui la sépare du jet lumineux.

Les dimensions de l'espace obscur dépendent de la pression, de la vitesse et de la quantité de gaz qui s'écoule de l'appareil. Avec le gaz d'éclairage comprimé à 2 atmosphères, et un ajutage conique de $0^m,045$ de longueur, $0^m,009$ et $0^m,004$ étant les diamètres de l'orifice intérieur et de celui de sortie, l'espace obscur a une longueur de $0^m,04$ à peu près; vient ensuite un jet lumineux de $0^m,4$ de longueur s'élargissant depuis le diamètre de $0^m,03$ jusqu'à celui de près de $0^m,1$ qu'il présente à son extrémité. Comme on devait s'y attendre, l'espace obscur possède une température très-basse; si l'on y introduit un thermomètre, celui-ci s'élève très-lentement, et cela même doit être attribué à l'irradiation de la flamme, qui se trouve très-proche et dont la température est très-élevée.

Si l'on introduit dans l'espace obscur un fil métallique, on voit celui-ci osciller rapidement, ce qui est dû à son élasticité et à l'action du courant gazeux. Si l'on touche la flamme avec le fil métallique et qu'ensuite on le porte jusqu'à l'orifice du chalumeau, on voit la flamme se répandre dans l'espace obscur qui ainsi diminue ou disparaît; de sorte que le fil entraîne la flamme en sens opposé à celui du courant gazeux jusqu'à l'orifice de sortie; l'effet disparaît et l'espace obscur se produit de nouveau quand on ôte le fil métallique.

Si l'on approche de l'espace obscur la flamme d'une bougie, on la voit dévier vers le courant gazeux, ce qui montre une certaine raréfaction due à l'entraînement de l'air par le gaz.

La cause de l'espace obscur semble être l'action mécanique du courant gazeux qui refoule l'air à une certaine distance, d'où il résulte qu'il manque de l'oxygène pour entretenir la combustion dans une certaine étendue qui reste ainsi obscure ; car, au delà de l'espace obscur, le gaz se dilate en se mélangeant à l'air, et la combustion se fait vivement en produisant un jet lumineux de haute température. En diminuant la vitesse de l'écoulement du gaz, ces effets diminuent, et la flamme se répand jusqu'à l'orifice de l'ajutage.

Lorsque l'ajutage est très-étroit et la vitesse du gaz très-grande, le grand refoulement de l'air rend impossible la combustion, et la flamme s'éteint tout à fait. Le phénomène peut acquérir une grande intensité par la différence des vitesses, en sens contraire de l'écoulement du gaz et de la propagation de la combustion, depuis le commencement de la flamme jusqu'à l'orifice de l'ajutage, lorsque la première est beaucoup plus forte que la seconde. Lorsque l'on introduit un solide, par exemple un fil métallique, on oppose une résistance au mouvement du gaz, dont la vitesse diminue, et par conséquent l'action mécanique du gaz sur la flamme qui tend à le projeter à distance diminue aussi ; d'où il résulte que l'espace obscur diminue, et le jet lumineux se rapproche du chalumeau.

Analysant à l'aide du spectroscope la flamme du gaz d'éclairage comprimé, on voit un spectre discontinu dans lequel on remarque cinq raies dans l'ordre suivant, à partir du côté moins réfrangible, savoir : une raie jaune, une verte pâle, une verte intense, deux violettes (*fig.* 2). Le spectre de la flamme du gaz d'éclairage comprimé est le même que celui qu'on observe dans la flamme de la lampe de Bunsen, dans laquelle on fait passer un grand courant d'air ; mais les raies du spectre de la flamme du gaz comprimé sont plus intenses et toujours visibles, ce qui n'arrive pas toujours avec celui de la lampe de Bunsen : dans celle-ci par-

fois l'air aspiré n'est pas suffisant pour rendre la combustion du gaz aussi complète que possible, et faire paraître le spectre discontinu.

Si la vitesse de l'écoulement du gaz est petite, on voit un spectre continu et brillant; c'est aussi ce qui arrive dans la lampe de Bunsen, si l'on n'y laisse pas rentrer de l'air. Du reste les flammes des gaz comprimés présentant un phénomème analogue à celui de la lampe de Bunsen, il est naturel qu'on y trouve le même spectre. Le nombre et la nature des raies sont indépendants de la pression, seulement jusqu'à une certaine limite; l'augmentation de la pression, en augmentant la vitesse de l'écoulement, rend la combustion plus complète et fait paraître les raies plus intenses.

La raie jaune qu'on voit dans le spectre est caractéristique du sodium; on ne peut jamais s'en débarrasser dans les flammes. Ce sodium provient du sel marin qui est toujours en suspension dans l'air, surtout dans le voisinage de la mer.

Les spectres des flammes des carbures d'hydrogène ont été étudiés par Swan ([1]) à l'aide de la lampe de Bunsen, dans laquelle le jet de gaz était mélangé à l'air à l'orifice même de la combustion. En opérant sur plusieurs combinaisons hydrocarbonées, Swan a trouvé que les spectres de leurs flammes sont les mêmes à l'intensité près.

Avec les flammes des gaz comprimés, on remarque le même phénomène; les raies observées dans les spectres des flammes produites par différents gaz comprimés ont été les cinq raies citées plus haut.

Dans l'éclairage des villes où des becs à de grandes différences de niveau sont servis par le même gazomètre, il peut se produire dans tous les points très-élevés au-dessus du

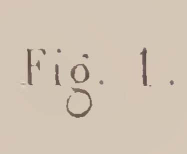
---

([1]) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVII, p. 363.

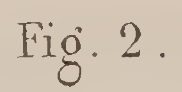
gazomètre des effets analogues à ceux des gaz comprimés, parce que, toutes choses égales d'ailleurs, la vitesse d'écoulement du gaz est plus grande dans les points les plus élevés. Cette vitesse dépend, en effet, de la différence de pression du gaz et de l'atmosphère, et celle-ci est d'autant moindre que l'altitude est plus grande. C'est ce qui arrive à Lisbonne. Dans cette ville, aux endroits les plus proches de la mer, il arrive souvent qu'il n'y a pas de gaz pendant le jour, tandis que sur les hauteurs il y en a toujours assez. Il en résulte aussi que pour avoir toujours le même éclat dans la flamme, les circonstances de becs et de conduites étant les mêmes, il faut que l'ouverture du robinet soit plus grande pour les endroits placés plus bas que pour ceux dont l'altitude est plus grande. Aux endroits très-haut placés au-dessus du niveau de la mer, si l'on ouvre beaucoup le robinet d'un bec de gaz, la vitesse d'écoulement est très-grande, l'air est entraîné, la combustion s'active, la température s'élève et l'éclat diminue.

Ainsi supposons que la pression du gaz dans le gazomètre soit supérieure à la pression de l'air extérieur de 6 centimètres d'eau : pour 55 mètres d'altitude, la pression atmosphérique serait moindre de 5 millimètres de mercure ou $0^m,067$ d'eau à peu près; donc la différence des pressions du gaz et de l'air extérieur serait, à cette hauteur, de $0^m,127$ d'eau, c'est-à-dire le double de ce qu'elle était au niveau du gazomètre, ce qui produirait à la station supérieure une augmentation correspondante de vitesse. Dans une vallée située à 272 mètres au-dessous du niveau du gazomètre, la pression atmosphérique serait diminuée de 25 millimètres de mercure ou $0^m,338$ d'eau, de sorte qu'il serait impossible d'y faire arriver le gaz ayant dans le gazomètre une pression à peine supérieure de 6 centimètres d'eau à la pression atmosphérique; pour éclairer au gaz à cette profondeur au-dessous du gazomètre, il faudrait dans celui-ci une pression de gaz

SUR LES FLAMMES DES GAZ COMPRIMÉS : PAR Mr F. BENEVIDES.


Fig. 1.





Fig. 2.




Imp. Becquet a Paris.

supérieure au moins de 40 centimètres d'eau à la pression extérieure.

La ville de Lisbonne présentant des différences de niveau de plus de 100 mètres servies par le même gazomètre, la pression atmosphérique y varie, selon l'altitude, de plus de 10 millimètres de mercure, ou 13 centimètres d'eau, ce qui fait que, pour les endroits plus élevés au-dessus du gazomètre, la vitesse de l'écoulement du gaz est très-forte, ce qui exige, toutes circonstances égales d'ailleurs, de moindres ouvertures de robinet pour avoir le même pouvoir éclairant; d'un autre côté, la grande vitesse d'écoulement du gaz, entraînant beaucoup d'air, active la combustion et donne à la flamme une haute température, qu'on peut utiliser pour divers services.

Ainsi sur les hauteurs de la ville, malgré la petite pression dans le gazomètre, on peut se procurer du gaz à toute heure du jour pour tous les besoins du chauffage.

## NOUVELLES ÉTUDES SUR L'ACIDE BUTYRIQUE;

PAR MM. IS. PIERRE ET ÉD. PUCHOT.

L'un de nous avait trouvé, il y a bientôt trente ans ([1]), par l'examen de l'acide butyrique préparé par Pelouze et Gélis, et en étudiant les butyrates éthylique et méthylique formés par ce même acide ([2]), des résultats numériques dont plusieurs physiciens allemands, et notamment le professeur H. Kopp, avaient contesté la rigoureuse exactitude.

Quelques citations feront parfaitement comprendre les

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIX.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXI.

dissidences relativement à la température d'ébullition attribuée alors à l'acide butyrique monohydraté (¹) :

| Observateurs. | | Température d'ébullition. | Pression. |
|---|---|---|---|
| Pelouze et Gélis | environ | 164° | ?mm |
| Favre et Silbermann | » | 164 | ? |
| Isidore Pierre | » | 163 | 751 |
| H. Kopp | » | 156 | 733 |
| Delffs | » | 156 | 759 |

La concordance qu'on observe entre les trois premiers nombres peut s'expliquer par l'identité d'origine, car l'acide employé pour les trois déterminations avait été préparé par Pelouze et Gélis, et mis généreusement à la disposition des autres expérimentateurs.

L'écart de 7 à 8 degrés entre les résultats observés par les savants français et ceux qu'avaient obtenus les physiciens allemands devait faire craindre que, s'il s'agissait ici de substances portant le même nom, préparées d'après les mêmes principes, elles n'eussent pas été employées au même degré de pureté.

Le tableau suivant, emprunté à M. H. Kopp, nous montre qu'il existait des dissidences analogues entre les nombres qui exprimaient la densité de l'acide butyrique monohydraté :

| Observateurs. | Densité. | Densité à zéro. |
|---|---|---|
| Chevreul | 0,9675 à 25° | 0,9906 |
| Pelouze et Gélis | 0,9630 à 15 | 0,9775 |
| Isidore Pierre | » | 0,9817 |
| Hermann Kopp | 0,9739 à 15 | 0,9886 |
| Delffs | 0,9730 à 7 | 0,9803 |

Les butyrates éthylique et méthylique ont donné lieu

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCIV, 1re Partie.

à des remarques analogues ; c'est ce qui résulte, en effet, des tableaux suivants :

1° *Pour le butyrate éthylique :*

| Observateurs. | Température d'ébullition. | Pression. |
|---|---|---|
| Lerch | 110° | ? |
| Pelouze et Gélis | 110 | ? |
| H. Kopp | 114,6 | 756 mm |
| Isidore Pierre | 119 | 747 |

Pour la densité de ce composé, nous ne connaissons que deux nombres, rapportés à zéro, savoir :

| | |
|---|---|
| Isidore Pierre | 0,9019 |
| H. Kopp | 0,9041 |

2° *Pour le butyrate méthylique :*

| Observateurs. | Température d'ébullition. | Pression. |
|---|---|---|
| Delffs | 93° | 744 mm |
| Favre et Silbermann | 93 | ? |
| H. Kopp (1847) | 95 | 736 |
| H. Kopp (1855) | 95,1 | 742 |
| Pelouze et Gélis | 102 | ? |
| Isidore Pierre | 102 | 744 |

En ce qui concerne la densité de ce même composé, si les résultats sont moins nombreux, ils n'en sont guère plus concordants, comme le montre le tableau ci-après :

| Observateurs. | Densités. | Densités à zéro. |
|---|---|---|
| Isidore Pierre | | 1,0292 |
| H. Kopp (1847) | 0,904 à 15°,5 | 0,921 |
| H. Kopp (1855) | 0,8793 à 30,3 | 0,9091 |

Dans chacun de ces derniers groupes de résultats, nous retrouvons, principalement en ce qui concerne les tempé-

ratures d'ébullition, des divergences du même ordre que celles dont nous avons déjà fait la remarque à l'occasion de l'acide butyrique monohydraté.

Une des principales difficultés, dans des recherches de cette nature, où l'on ne possède, le plus souvent, que des quantités très-restreintes de matière première, c'est d'amener celle-ci à un état de complète pureté.

La quantité relativement considérable d'alcool butylique *pur* que nous avons pu retirer des produits de la fermentation alcoolique nous a permis d'en consacrer plus d'un décalitre à la préparation de l'acide butyrique et à celle d'un certain nombre de butyrates (méthylique, éthylique, propylique, amylique), butyrates de potasse, de baryte, d'argent, pour en faire une nouvelle étude.

Nous avons déjà publié (¹) les résultats de nos recherches sur les butyrates propylique, butylique et amylique; nous allons maintenant nous occuper des autres.

## PRÉPARATION DE L'ACIDE BUTYRIQUE PAR OXYDATION DE L'ALCOOL BUTYLIQUE, SES PROPRIÉTÉS FONDAMENTALES.

Le procédé auquel nous nous sommes arrêtés pour la préparation de l'acide butyrique consistait à transformer la plus grande partie possible de l'alcool en butyrate butylique, puis à convertir ce dernier en butyrate de potasse. Dans la première partie de l'opération, nous nous servions d'un système de deux bocaux accouplés, comme ceux dont nous avons déjà décrit l'agencement à l'occasion de la préparation de l'acide propionique (*Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XXV).

On mettait dans chaque bocal un mélange de 300 grammes d'alcool butylique et de 540 grammes d'acide sulfu-

---

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XXII.

rique préalablement étendu de 1500 à 1600 grammes d'eau et refroidi. On faisait arriver ensuite dans chaque bocal, par très-petites quantités à la fois, et en agitant constamment, 400 grammes de bichromate de potasse en poudre fine.

Nous avions d'abord cru nécessaire d'entourer nos bocaux de glace ou d'un mélange réfrigérant destiné à prévenir une trop grande élévation de la température du mélange oxydant, échauffement qui eût pu diminuer sensiblement le rendement en butyrate butylique, objet principal de l'opération. Nous avons constaté depuis qu'en plaçant les bocaux dans un courant continu d'eau froide à 12 ou 13 degrés on atteignait bien plus économiquement le même but.

Après une demi-heure de repos, comptée depuis la fin de la réaction, on séparait, au moyen d'un entonnoir à robinet, la couche éthérée surnageante, qui représentait, en moyenne, 87 à 88 pour 100 du poids de l'alcool employé.

Cette couche surnageante se composait essentiellement de butyrate butylique mélangé d'un peu d'aldéhyde butylique et d'alcool non transformé.

En soumettant à une rectification les eaux mères acides des bocaux, et en poussant la distillation jusqu'à ce qu'un thermomètre placé dans la cornue marquât 103 ou 104 degrés, on obtient encore une petite couche éthérée qui surnage, et de l'eau rendue acide par une petite quantité d'acide butyrique qui peut être transformé, par simple saturation, en butyrate de potasse, après séparation de la couche éthérée. Nous avons négligé le reste de l'acide butyrique qui pouvait se trouver contenu dans les eaux mères.

Le tableau ci-après donnera une idée exacte de la régularité des résultats obtenus dans une série de huit opérations doubles consécutives.

| | Alcool employé. | Produit éthéré brut de 1re séparation. |
|---|---|---|
| | kg | kg |
| | 0,600 | 0,420 |
| | » | 0,427 |
| | » | 0,422 |
| | » | 0,424 |
| | » | 0,423 |
| | » | 0,423 |
| | » | 0,424 |
| | » | 0,435 |
| Totaux. . | 4,800 | 3,398 |

La moyenne du rendement est de 70,8 pour 100. La reprise des eaux mères a fourni 18,1 pour 100 de nouveaux produits éthérés bruts, et 1,7 pour 100 d'acide butyrique réel à l'état de butyrate de potasse.

Comme l'oxydation fait perdre 2,7 pour 100 d'hydrogène, la perte réelle totale s'est élevée à 7,3 pour 100 de l'alcool butylique employé.

Dans nos premières opérations, nous avions commencé par purifier le butyrate butylique en le soumettant à des rectifications successives avant de le décomposer par la potasse; puis on le soumettait à l'action de cette dernière, prise à l'état caustique, dans la proportion de 55 de potasse pour 100 de butyrate.

On faisait arriver goutte à goutte, au moyen d'un entonnoir, dans une cornue tubulée, sur la potasse préalablement additionnée de 9 à 10 pour 100 d'eau et chauffée, le butyrate butylique à décomposer. La réaction s'effectue ordinairement avec assez de régularité, en donnant de l'alcool butylique régénéré, qui peut servir pour des opérations ultérieures.

Nous avons reconnu, dans la suite, qu'il n'est pas nécessaire de purifier complétement le butyrate butylique avant de le traiter par la potasse; qu'il suffit de le dépouiller

de l'aldéhyde qu'il renferme ([1]), et que l'alcool non transformé en butyrate, loin de nuire à la décomposition de l'éther, paraît, au contraire, la favoriser en rendant la potasse plus soluble ([2]). Seulement, dans ce dernier cas, la proportion de potasse ne doit plus être aussi considérable que lorsqu'on opère sur le butyrate butylique pur.

On ne s'éloignerait pas beaucoup de la vérité en admettant que la quantité de butyrate butylique, dans son mélange avec l'alcool butylique, est proportionnelle au rapport qui existe entre l'excès de la température d'ébullition du mélange sur celle de l'alcool correspondant, et l'excès de la température d'ébullition du butyrate butylique sur celle du même alcool. En d'autres termes, si nous appelons $t$ la température d'ébullition du mélange, celle de l'alcool butylique étant 108 degrés et celle du butyrate $149^\circ,5$, la proportion de butyrate butylique contenue dans le mélange sera très-approximativement exprimée par

$$\frac{t - 108}{149,5 - 108} = \frac{t - 108}{41,5}.$$

Ainsi un mélange bouillant à 130 degrés C. contiendrait approximativement $\frac{130 - 108}{41,5} = \frac{22}{41,5} = 0,53$ environ, soit 53 pour 100 de butyrate butylique.

---

([1]) L'aldéhyde butylique, sous l'influence de la potasse caustique, donne une matière brune qui souillerait la pureté du butyrate de potasse.

([2]) Lorsque le butyrate butylique est exempt d'alcool, la réaction peut ne pas se manifester immédiatement. On la facilite alors par une addition d'alcool butylique dans la cornue. Il faut soigneusement éviter de laisser s'accumuler une trop grande quantité d'éther non décomposé par la potasse. En négligeant cette précaution, on pourrait courir les chances d'une explosion. Pour en perdre le moins possible, il est avantageux de repasser, soit sur la même potasse, si elle n'est pas épuisée, soit sur la potasse destinée à une opération suivante, le liquide qui a distillé une première fois, toujours en évitant l'accumulation d'une trop grande quantité de liquide éthéré avant la manifestation de la réaction. Par une addition convenable d'eau à la fin de l'opération, on facilite la distillation des dernières traces d'alcool butylique régénéré.

C'est du butyrate de potasse ainsi obtenu, préalablement desséché et fondu, que nous avons extrait notre acide butyrique.

Le butyrate de potasse fondu présente une cassure cristalloïde nacrée; il est, comme le propionate, gras au toucher et très-hygrométrique.

Pour en extraire l'acide butyrique, on y ajoute d'abord 8 à 10 pour 100 d'eau, et ensuite, par petites quantités à la fois, de l'acide sulfurique ordinaire, en ayant soin d'attendre, après chaque addition, que l'échauffement considérable qui se manifeste à chaque addition d'acide se soit calmé suffisamment, et que la température soit redescendue à 40 ou 50 degrés, même après agitation du mélange.

L'addition d'une trop grande quantité d'acide sulfurique en une seule fois, en déterminant une très-forte élévation locale de température, peut occasionner des pertes sensibles par volatilisation, et réagir trop vivement sur une petite quantité d'acide butyrique libre en la dénaturant.

Lorsque le mélange ne paraît plus s'échauffer sensiblement par une nouvelle addition d'acide, ce qui a lieu habituellement lorsqu'on a dépassé 1 équivalent, ou environ 40 pour 100 du poids du butyrate de potasse, il se dépose, au fond du vase contenant le mélange, une masse abondante de sulfate de potasse, et il se rassemble, à la surface, un liquide jaunâtre qu'on peut décanter et qui se compose, pour la plus grande partie, d'acide butyrique.

Par l'addition, sur le résidu, d'un peu d'acide étendu, et en agitant bien, on peut obtenir encore une petite quantité d'acide butyrique qu'on réunit à la première, après l'avoir séparée au moyen d'un entonnoir à robinet.

On pourrait, avant d'ajouter l'acide sulfurique au butyrate de potasse, employer une plus grande quantité d'eau, 45 ou 50 pour 100 du poids du butyrate, par exemple. Il arrive alors un moment où, après les additions successives d'acide sulfurique, le mélange se sépare en deux couches

bien distinctes, dont l'une, supérieure, n'est autre chose que de l'acide butyrique un peu aqueux, facile à décanter au moyen d'un entonnoir à robinet.

Quelle qu'ait été la manière de procéder, on soumet l'acide butyrique brut à une première distillation, pour le dépouiller des matières salines qu'il tient en dissolution, et des traces d'acide sulfurique qu'il peut avoir entraînées avec lui.

Il ne reste plus ensuite qu'à le concentrer en le dépouillant de l'excès d'eau qu'il contient ordinairement alors.

Nous avions d'abord songé, pour le déshydrater, à l'emploi du chlorure de calcium desséché; mais nous avons reconnu, dans l'emploi de cette dernière substance, des inconvénients qui nous l'ont fait abandonner.

Nous avons constaté que, comme pour l'acide propionique, lorsqu'on soumet à une distillation méthodique surveillée de l'acide butyrique aqueux, et qu'on opère, comme nous l'avons fait, sur une masse suffisante de liquide, les premières parties qui distillent contiennent peu d'acide et beaucoup d'eau, et que, par suite, le liquide restant dans la cornue devient de moins en moins aqueux.

En fractionnant les produits de la rectification, on peut obtenir aisément des produits de plus en plus concentrés, bouillant à des températures de plus en plus élevées. Par exemple, on peut séparer successivement :

1° Un liquide distillant au-dessous de 120 degrés;

2° Un produit passant entre 120 et 140 degrés;

3° Un produit passant entre 140 et 155 degrés;

4° Enfin un résidu plus ou moins abondant, ne distillant qu'au-dessus de 155 degrés.

Le premier liquide, très-aqueux, n'est guère propre qu'à la préparation des butyrates solubles qu'on veut obtenir de premier jet à l'état de pureté (butyrate de soude, de baryte, de chaux, de magnésie, etc.).

Par une série de reprises méthodiques des deux produits

suivants, il est facile d'en retirer encore une certaine quantité de liquide bouillant à 155 degrés ou au-dessus.

Enfin, en reprenant plusieurs fois de suite le liquide bouillant au-dessus de 155 degrés, mettant de côté, à chaque reprise, quelques grammes du premier et du dernier liquide condensé, on obtient un acide qui bout régulièrement à 155°,5 sous la pression de 760 millimètres. Sa vapeur, très-piquante, et rappelant un peu celle de l'acide propionique, exhale moins fortement l'odeur du beurre rance que celle de l'acide que Pelouze avait remis autrefois à l'un de nous.

Nous avons été à même de reconnaître, dans le cours de nos études, qu'à l'état brut l'acide butyrique obtenu par oxydation de l'alcool butylique de fermentation exhale une odeur de beurre rance bien plus prononcée que celle du même acide purifié; il nous a semblé également que cette odeur de rance tendait à s'affaiblir à chaque rectification, surtout pendant les premières reprises.

Est-il permis d'en conclure que l'acide remis jadis par Pelouze à l'un de nous, acide qui avait été obtenu par une fermentation spéciale, n'était pas rigoureusement pur? Il faudrait, pour pouvoir se prononcer, avoir encore les preuves en mains; d'ailleurs, c'est le propre de toutes les sciences d'observation de se modifier dans les détails, à mesure que se perfectionnent les moyens d'investigation.

Était-ce un acide différent du nôtre? Nous ne nous croyons pas en mesure de répondre à cette question.

Tout ce que nous pouvons dire de cet acide, c'est que, s'il différait un peu du nôtre par quelques-unes de ses propriétés, il différait également, d'une manière sensible, de celui qu'ont observé M. H. Kopp d'une part, et de l'autre M. Delffs, bien que ces derniers acides eussent été également obtenus par la fermentation butyrique.

Quoi qu'il en soit, et pour rester dans les limites de ce que nous avons fait et vu, nous dirons :

L'acide butyrique obtenu par oxydation de l'alcool butylique *pur* de fermentation bout à 155°,5 sous la pression moyenne de 760 millimètres; il n'exerce pas d'action sensible sur la lumière polarisée, dans un tube de 20 centimètres de longueur [1]. Il a pour densité

| | | |
|---|---|---|
| à | 0° ........... | 0,9697 [2] |
| à | 52,6........... | 0,916 |
| à | 99,8........... | 0,8665 |
| à | 139,8........... | 0,822 |

Si, au moyen de ces données, on calcule de 10 en 10 degrés, depuis zéro jusqu'à 155°,5, les densités et les volumes de cette substance, en prenant pour unité son volume à zéro, ou son volume à 155°,5, on trouve :

| Température. | Densités. | Volumes $v_0 = 1$. | Volumes $v_{155,5} = 1$. |
|---|---|---|---|
| 0° ....... | 0,969 | 1,000 | 0,831 |
| 10 ....... | 0,959 | 1,010 | 0,839 |
| 20 ....... | 0,949 | 1,021 | 0,848 |
| 30 ....... | 0,939 | 1,032 | 0,857 |
| 40 ....... | 0,929 | 1,0435 | 0,866 |
| 50 ....... | 0,9185 | 1,055 | 0,876 |
| 60 ....... | 0,908 | 1,067 | 0,886 |
| 70 ....... | 0,898 | 1,0795 | 0,896 |
| 80 ....... | 0,887 | 1,092 | 0,9075 |
| 90 ....... | 0,877 | 1,105 | 0,919 |
| 100 ....... | 0,866 | 1,119 | 0,930 |
| 110 ....... | 0,855 | 1,133 | 0,942 |

(1) La molécule butylique ne paraît pas agir sensiblement sur la lumière polarisée; du moins cette action ne s'est manifestée d'une manière sensible ni dans l'alcool butylique, ni dans l'acide butyrique monohydraté, ni dans le butyrate butylique.

(2) L'acide butyrique dont nous avons étudié les propriétés dans ce Mémoire est moins dense à zéro, et notablement plus dilatable que celui que l'un de nous avait eu à sa disposition il y a bientôt trente ans.

| Températures. | Densités. | Volumes. $v_0 = 1$. | $v_{155,5} = 1$. |
|---|---|---|---|
| 120° ....... | 0,844 | 1,148 | 0,954 |
| 130 ....... | 0,833 | 1,163 | 0,966 |
| 140 ....... | 0,822 | 1,179 | 0,979 |
| 150 ....... | 0,811 | 1,195 | 0,993 |
| 155,5....... | 0,805 | 1,204 | 1,000 |

Pour déterminer l'état d'hydratation de notre acide amené à son maximum de concentration, nous avons fait usage du même procédé que pour l'acide propionique, c'est-à-dire que nous nous sommes servis de liqueurs titrées de la manière suivante : nous avons préparé une solution aqueuse contenant, par litre, un poids connu d'acide butyrique au maximum de concentration; nous avions, d'un autre côté, de l'acide sulfurique parfaitement titré; enfin la neutralisation d'un même poids d'une dissolution très-étendue de potasse caustique se faisait successivement avec chacun des deux acides, dont on déterminait soigneusement la quantité nécessaire pour opérer cette saturation.

La moyenne de trois déterminations faites dans ces conditions nous a donné, pour l'équivalent de l'acide butyrique employé, le nombre 1093, au lieu de 1100 qu'exigerait le calcul, d'après la formule $C^8H^8O^4 = C^8H^7O^3, HO$. Une de nos déterminations avait donné le nombre 1098. Le résultat moyen cité plus haut correspondrait à 10,05 pour 100 d'eau, tandis que la formule en exigerait 10,23. La différence de 0,18 pour 100 (moins de 2 millièmes) est de l'ordre des erreurs que comporte le procédé, et les résultats obtenus ne paraissent guère laisser de doute sur la nature ni sur la pureté de notre acide au maximum de concentration. C'était bien l'acide *butyrique monohydraté*.

Parmi les composés salins, nous nous sommes attachés à préparer à l'état de parfaite pureté le butyrate d'argent, parce qu'on l'obtient aisément anhydre, et le butyrate de

baryte, parce qu'il peut être avantageusement employé pour la préparation de beaucoup d'autres butyrates, par voie de double décomposition.

## *Butyrate de baryte.*

Le *butyrate de baryte* a été préparé par la saturation directe de l'acide butyrique aqueux au moyen de la baryte caustique; il est assez difficile de l'obtenir rigoureusement neutre, même après deux cristallisations. En opérant sur un échantillon qui présentait une *très-légère* réaction alcaline, nous avons trouvé que $1^{gr},214$ de butyrate desséché donne 0,920 de sulfate de baryte. La proportion correspondante de baryte s'élève à 49,71 pour 100. La proportion de baryte exigée par la formule $C^8H^7O^3,BaO$ est également représentée par 49,26 pour 100.

Si l'on tient compte de la très-légère alcalinité du sel employé, l'accord est aussi satisfaisant que possible.

## *Butyrate d'argent.*

Nous avons suivi, pour la préparation du *butyrate d'argent*, deux procédés distincts. Dans le premier, on procédait comme nous l'avons indiqué à l'occasion du propionate d'argent ([1]), c'est-à-dire qu'on décomposait, dans une fiole à fond plat, le butyrate de baryte par le sulfate d'argent, en ayant soin de laisser prédominer sensiblement le butyrate de baryte, afin de pouvoir constater plus facilement la perfection du lavage.

Le butyrate d'argent n'étant guère plus soluble à chaud qu'à froid, la filtration du liquide dans lequel s'est opérée la double décomposition ne donne lieu, dans ce dernier, qu'à un dépôt insignifiant de butyrate d'argent par le re-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXV.

froidissement; après avoir traité par de nouvelle eau le dépôt mixte de sulfate de baryte et de butyrate d'argent resté dans la fiole, et filtré, on a mis dans une capsule, sous une cloche contenant de la chaux, la totalité du liquide filtré. Le tout a été mis dans l'obscurité, parce que la matière brunit sous l'influence de la lumière. Au lieu de faciliter l'évaporation sous l'influence de la chaux, on peut évaporer le liquide dans le vide sec, au-dessus de l'acide sulfurique concentré.

Dans le second procédé, on traitait le butyrate de baryte par l'azotate d'argent, en ayant soin, pour la commodité des lavages, de laisser prédominer légèrement le butyrate de baryte. On filtrait rapidement et on lavait le butyrate d'argent obtenu, puis on le desséchait dans le vide et dans l'obscurité.

Ce dernier procédé nous a donné de meilleurs résultats que le premier.

Un échantillon du premier produit, qui, après dessiccation dans le vide sec et dans l'obscurité, était formé de paillettes, imitant, par son aspect, des cristaux de mica gris désagrégé, a donné les résultats suivants :

| | |
|---|---|
| Butyrate sec employé...... | 0,399 gr |
| Argent obtenu........... | 0,2205 |
| Argent.................. | 55,27 pour 100 |

Deux échantillons prélevés sur le produit de la seconde préparation ont donné :

| | | |
|---|---|---|
| I. | Butyrate sec employé... | 1,140 gr |
| | Argent obtenu........ | 0,635 |
| | Argent.............. | 55,70 pour 100 |
| II. | Butyrate sec employé.. | 1,559 |
| | Argent obtenu.... ... | 0,866 |
| | Argent.............. | 55,54 pour 100 |

La formule $C^8H^7O^3, AgO$ donnerait 55,40 pour 100. La

moyenne de nos trois dosages donnerait 55,38; la légère surcharge que donnent nos deux derniers dosages pourrait être attribuée à la décomposition, sous l'influence inévitable de la lumière, d'une petite quantité de sel d'argent, décomposition qu'il est à peu près impossible d'éviter complétement; en somme, l'accord est aussi satisfaisant que possible.

Les butyrates de baryte et d'argent en petits cristaux manifestent à la surface de l'eau un mouvement giratoire très-accentué en s'y dissolvant.

En présence des dissidences que nous avons signalées au commencement de ce Mémoire, au sujet des propriétés physiques du butyrate éthylique et du butyrate méthylique, nous avons cru devoir reprendre l'étude de ces deux composés.

*Butyrate éthylique.*

La préparation de cet éther, faite en suivant les anciennes indications données par l'un de nous, a fourni un produit parfaitement neutre, bouillant régulièrement à 113 degrés sous la pression de 760 millimètres et ayant pour densité :

| | | |
|---|---|---|
| à | 0° ........... | 0,890 |
| à | 18,8........... | 0,871 |
| à | 55,6........... | 0,831 |
| à | 100,1........... | 0,7794 |

Calculant de 10 en 10 degrés, au moyen de ces données, les densités et les volumes, en prenant pour unité soit le volume à zéro, soit le volume à la température d'ébullition, on trouve :

| Températures. | Densités. | Volumes. $v_0 = 1$. | Volumes. $v_{113} = 1$. |
|---|---|---|---|
| 0°......... | 0,890 | 1,000 | 0,8584 |
| 10......... | 0,879 | 1,0125 | 0,8692 |
| 20......... | 0,868 | 1,0254 | 0,8802 |
| 30......... | 0,857 | 1,0385 | 0,8915 |

| Températures. | Densités. | Volumes. | |
|---|---|---|---|
| | | $v_0 = 1$. | $v_{113} = 1$. |
| 40°......... | 0,846 | 1,052 | 0,9031 |
| 50......... | 0,835 | 1,066 | 0,915 |
| 60......... | 0,824 | 1,080 | 0,9272 |
| 70......... | 0,813 | 1,0947 | 0,9397 |
| 80......... | 0,802 | 1,1097 | 0,9526 |
| 90......... | 0,791 | 1,1252 | 0,9658 |
| 100......... | 0,7795 | 1,1418 | 0,9801 |
| 110......... | 0,768 | 1,1588 | 0,9948 |
| 113......... | 0,764 | 1,1649 | 1,000 |

*Butyrate méthylique.*

La préparation de ce composé, faite suivant les indications fournies autrefois par l'un de nous, a donné un produit qui, soigneusement purifié, bouillait à 93 degrés sous la pression ordinaire. Il avait pour densité :

| | |
|---|---|
| à 0° .......... | 0,9056 |
| à 38,65.......... | 0,8625 |
| à 78,6 .......... | 0,815 |

Calculant, au moyen de ces données, de 10 en 10 degrés, les densités et les volumes, en prenant pour unité soit le volume à zéro, soit le volume à 93 degrés, on trouve :

| Températures. | Densités. | Volumes. | |
|---|---|---|---|
| | | $v_0 = 1$. | $v_{93} = 1$. |
| 0°......... | 0,9056 | 1,000 | 0,879 |
| 10......... | 0,8945 | 1,0124 | 0,8899 |
| 20......... | 0,883 | 1,0256 | 0,9015 |
| 30......... | 0,872 | 1,0385 | 0,9128 |
| 40......... | 0,861 | 1,0518 | 0,9245 |
| 50......... | 0,850 | 1,0654 | 0,9365 |
| 60......... | 0,838 | 1,0807 | 0,9499 |
| 70......... | 0,826 | 1,0964 | 0,9637 |
| 80......... | 0,813 | 1,1139 | 0,979 |
| 90......... | 0,800 | 1,132 | 0,995 |
| 93......... | 0,796 | 1,1377 | 1,000 |

Bien qu'il n'entre pas dans notre plan de comparer nos résultats avec tous ceux de même nature publiés sur le même sujet, nous croyons cependant devoir appeler l'attention des chimistes sur quelques points spéciaux.

Les résultats numériques que nous avons obtenus avec l'acide butyrique d'oxydation se rapprochent beaucoup, pour la température d'ébullition, de ceux de MM. Kopp et Delffs, en leur restant un peu inférieurs toutefois. La densité que nous avons trouvée à zéro est notablement inférieure à celles qu'avaient observées MM. Chevreul, Pelouze et Gélis, Kopp et Delffs.

Nos densités, pour les butyrates éthylique et méthylique, sont aussi très-notablement inférieures à celles qu'avait trouvées M. Kopp.

Le *Bulletin de la Société chimique de Paris* vient de publier (t. XVIII, p. 125) l'extrait d'un Mémoire de M. Grunzweigt, inséré dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCXII, p. 193. L'auteur de ce Mémoire donne, pour la température d'ébullition de l'acide butyrique *normal*, 157 à 160 degrés sous la pression de 716 millimètres, soit en moyenne 160°,1 sous la pression normale. Notre acide butyrique d'oxydation bout à 155°,5 sous la pression normale.

Cet acide butyrique d'oxydation n'est pas considéré généralement, aujourd'hui, comme acide normal identique avec l'acide obtenu par fermentation; on le désigne souvent sous le nom d'acide *isobutyrique*. M. Grunzweigt a trouvé, pour de l'acide ainsi préparé, une température d'ébullition comprise entre 149 et 151 degrés sous la pression de 718 millimètres, soit en moyenne 151°,5 sous la pression normale.

La température d'ébullition de notre acide butyrique d'oxydation ne s'accorde ni avec celle de l'acide butyrique normal de M. Grunzweigt, ni avec celle de son acide isobutyrique, mais elle est presque rigoureusement la *moyenne* des deux.

En préparant du butyrate d'isobutyle par un mélange d'acide butyrique normal, d'alcool butylique de fermentation et d'acide sulfurique concentré, chauffés ensemble à 70 degrés, M. Grunzweigt a trouvé, pour ce composé éthéré, une température d'ébullition comprise entre 150 et 153 degrés sous la pression de 721 millimètres, soit en moyenne 152°,9 sous la pression de 760 millimètres; sa densité était 0,8798 à zéro. Préparé de la même manière, l'isobutyrate d'isobutyle bout, suivant le même observateur, vers 144 à 145 degrés sous la pression de 722 millimètres, soit 145°,9 sous la pression normale; densité, 0,8752 à zéro.

Notre butyrate butylique, qui correspond au dernier des deux composés précédemment désignés, bout à 149°,5 sous la pression normale, et a pour densité 0,8719 à zéro. Notre densité est donc inférieure aux deux précédentes; quant à la température d'ébullition, elle est presque exactement la moyenne de celle du butyrate et de celle de l'isobutyrate d'isobutyle de M. Grunzweigt.

Il est assez singulier de voir qu'en opérant sur des produits purifiés avec soin, avec des matières premières aussi pures que possible, nous ne puissions nous accorder avec aucune de ces deux séries de résultats de M. Grunzweigt, mais que nos produits viennent toujours occuper une position moyenne, du moins pour ce qui concerne les températures d'ébullition.

Nous laissons aux chimistes qui ont fait de ces questions l'objet spécial de leurs études le soin de donner l'explication de ces discordances, nous bornant à préciser aussi bien que possible ce que nous avons observé, ainsi que les conditions dans lesquelles ont été faites nos observations.

---

En résumé, l'*acide butyrique* obtenu par oxydation de l'alcool butylique pur de fermentation possède, entre autres propriétés, les suivantes : amené à son maximum de

concentration, il contient 1 équivalent d'eau avec lequel il distille régulièrement à 155°,5 sous la pression de 760 millimètres. Il a pour densité :

| | | |
|---|---|---|
| à | 0° | 0,9697 |
| à | 52,6 | 0,916 |
| à | 99,8 | 0,8665 |
| à | 139,8 | 0,822 |

Il n'exerce pas d'action sensible sur la lumière polarisée.

Le *butyrate de baryte* desséché a pour composition

$$C^8H^7O^3, BaO.$$

Le *butyrate d'argent* est anhydre, et est représenté par la formule

$$C^8H^7O^3, AgO.$$

Le *butyrate éthylique* bout à 113 degrés sous la pression normale; il a pour densité :

| | | |
|---|---|---|
| à | 0° | 0,890 |
| à | 18,8 | 0,871 |
| à | 55,6 | 0,831 |
| à | 100,1 | 0,7794 |

Le *butyrate méthylique* bout à 93 degrés sous la pression de 760 millimètres; il a pour densité :

| | | |
|---|---|---|
| à | 0° | 0,9056 |
| à | 38,65 | 0,8625 |
| à | 78,6 | 0,805 |

Ces deux derniers liquides suivent très-sensiblement la même loi de contraction, en prenant pour termes de comparaison leurs volumes respectifs à la température de leur ébullition.

En examinant attentivement les produits de la décomposition du butyrate butylique par la potasse caustique,

nous en avons pu séparer, par des rectifications successives, une petite quantité d'une substance liquide, douée d'une odeur agréable assez difficile à définir, et dont la température d'ébullition est comprise entre 201 et 203 degrés.

La petite quantité de liquide purifié que nous avions séparé, l'incertitude où nous étions des meilleures conditions de sa préparation ou de sa production nous ont décidés à en ajourner l'examen.

## SUR UNE APPLICATION DE LA MÉTHODE ANALYTIQUE DE MM. FIZEAU ET FOUCAULT;

PAR M. MARCEL CROULLEBOIS.

On sait que l'un des paramètres de la biréfringence elliptique du quartz (la différence de marche des deux rayons réciproques) n'a pas encore été déterminé dans le cas des grandes incidences. En effet, M. Jamin n'a pas dépassé l'inclinaison de 16° 5′ sur l'axe optique, et dans ses mesures, effectuées d'ailleurs avec grande précision, cet habile physicien a été arrêté par la renaissance des bras de la croix noire dont les fragments visés sous les petites incidences lui servaient de repères. Mais si, au lieu d'expérimenter sur le faisceau direct, on observe le faisceau solaire préalablement modifié par le quartz et ensuite dilaté par des prismes puissants, d'après la méthode recommandée par MM. Fizeau et Foucault, on peut suivre le phénomène jusqu'à l'angle de la réflexion totale. Les repères ne sont plus alors des maxima ou des minima de lumière, mais des franges alternativement brillantes et obscures.

Je donnerai d'abord la *théorie* de ces franges, qui ont été jusqu'à ce jour confondues avec d'autres d'apparence analogue et d'origine distincte. Elles se produisent dans les

conditions suivantes : lorsqu'on interpose entre deux nicols croisés une plaque de quartz oblique, on voit le spectre, d'abord éteint, briller de nouveau, *cannelé* de bandes qui se multiplient et se resserrent au fur et à mesure que l'on augmente l'inclinaison des rayons lumineux sur l'axe optique. Le phénomène est des plus beaux : les bandes obscures éclosent une à une à l'extrémité la plus réfrangible du spectre, traversent successivement toutes les couleurs en se détachant vivement sur ce fond lumineux, et viennent se perdre dans le rouge; mais, même en ces deux régions opposées où elles sont insaisissables à l'œil de l'observateur, d'une part la photographie ou les procédés de Becquerel et de Stokes, de l'autre la pile de Nobili reliée à un galvanomètre sensible, peuvent témoigner qu'elles préexistaient dans le spectre ultra-violet et qu'elles persévèrent dans le spectre calorifique.

On peut ainsi réaliser par voie de projection une des plus belles expériences de l'optique.

Ces franges suffisent à différencier le quartz des autres uniaxes non rotateurs; car elles ne cessent pas d'apparaître dans toute leur beauté, lors même que la section principale de la plaque coïncide avec celle de l'un ou l'autre nicol, du polarisateur ou du polariscope. Or on sait que, dans les mêmes conditions, le spath, par exemple, ne restituerait pas la lumière. Leur mode de production est donc tout à fait distinct de celui des franges de MM. Fizeau et Foucault, qui résultaient les unes de l'interférence de deux rayons circulaires, d'intensité moitié, de gyrations contraires et de vitesses inégales, les autres de celle de deux rayons rectilignes polarisés à angle droit, suivant les plans principaux du cristal.

Les franges du quartz oblique, sur lesquelles j'attire l'attention du lecteur, sont dues au contraire à l'interférence de deux rayons elliptiques réciproques et contrairement polarisés; et cette interprétation est évidente *à priori*,

puisque l'hypothèse d'Airy est une réalité rendue palpable par l'emploi de mes biprismes biréfringents elliptiques.

Dans un *Mémoire sur la double réfraction elliptique du quartz* [1], j'ai donné les équations de ces deux rayons qui existent *virtuellement* dans le rectiligne primitif. Quand ils ont cheminé dans le quartz avec des vitesses inégales, ils passent de l'état possible à l'état de réalité, et en même temps il y a introduction dans les formules d'une certaine anomalie $\delta$ qui, dans le cas du quartz dextrogyre, revient à l'elliptique *sinistrorsum*.

Pour me placer dans les conditions expérimentales adoptées par M. Jamin, je supposerai la vibration primitive normale à la section principale de la plaque de quartz.

Les équations seront

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{1}{1+k^2}\cos\xi \\ y &= \frac{k}{1+k^2}\sin\xi \end{aligned}\right\} \searrow$$

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= \frac{k^2}{1+k^2}\cos(\xi-\delta) \\ y_1 &= -\frac{k}{1+k^2}\sin(\xi-\delta) \end{aligned}\right\} \nearrow$$

Ainsi, à cause du retard de l'un des rayons, la molécule d'éther ne repassera plus au même instant par les positions A et A', et ce changement de correspondance rendra en général impossible la reconstitution du rectiligne primitif (*fig.* 1). Mais l'ensemble des deux rayons formera au delà du quartz, à l'émergence, un *troisième* rayon, en général polarisé elliptiquement et diversement orienté. Pour en trouver les équations, additionnons d'une part les

---

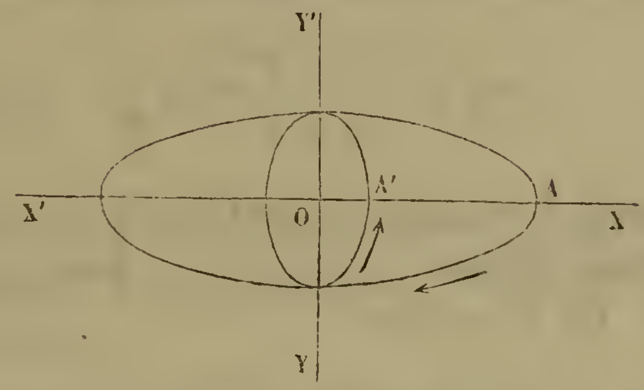
(1) Ce Mémoire sera publié prochainement dans les *Annales de Chimie et de Physique*.

composantes parallèles à l'axe OX,

$$X = x + x_1 = \frac{1}{1 + k^2}[\cos\xi + k^2 \cos(\xi - \delta)]$$

$$= \frac{\alpha}{1 + k^2} \cos(\xi - \varepsilon).$$

Fig. 1.




D'après la règle de Fresnel, $\alpha$ et $\varepsilon$ dépendent des relations suivantes :

$$\alpha^2 = 1 + k^4 + 2k^2 \cos\delta$$

et

$$\text{tang}\,\varepsilon = \frac{k^2 \sin\delta}{1 + k^2 \cos\delta}.$$

Additionnons de même les composantes parallèles à OY, il viendra

$$Y = y + y_1 = \frac{k}{1 + k^2}[\sin\xi - \sin(\xi - \delta)]$$

$$= \frac{k\beta}{1 + k^2} \sin(\xi - \varepsilon'),$$

en posant

$$\beta^2 = 4 \sin^2 \frac{\delta}{2}$$

et

$$\text{tang}\,\varepsilon' = - \frac{1}{\text{tang}\,\frac{\delta}{2}}.$$

Dans le rayon elliptique résultant, les vibrations recti-

lignes constituantes peuvent s'écrire

$$X = \frac{\alpha}{1 + d^2} \cos \xi,$$

$$Y = \frac{k\beta}{1 + k^2} \cos\left(\xi - \varepsilon' - \varepsilon + \frac{\pi}{2}\right) = \frac{k\beta}{1 + k^2} \cos(\xi - \psi).$$

$\psi$ est une anomalie calculée par la relation

$$\operatorname{tang} \psi = \frac{1 - k^2}{1 + k^2} \operatorname{tang} \frac{\delta}{2}.$$

Actuellement cherchons l'équation de la courbe décrite par la molécule d'éther; pour cela, éliminons le temps entre X et Y. De X on tire

$$\xi = \text{arc cos} \frac{X}{\left(\frac{\alpha}{1 + k^2}\right)},$$

puis de Y,

$$\xi - \psi = \text{arc cos} \frac{Y}{\left(\frac{k\beta}{1 + k^2}\right)}.$$

Passant au cosinus, on trouve, après élévation au carré et réductions,

$$(1) \qquad \frac{X^2}{\frac{\alpha^2}{(1 + k^2)^2}} + \frac{Y^2}{\frac{k^2\beta^2}{(1 + k^2)^2}} - \frac{2\cos\psi\, XY}{\frac{k\alpha\beta}{(1 + k^2)^2}} = \sin^2\psi.$$

Ainsi, en général, cette courbe est une ellipse douée d'une orientation et d'une gyration variables avec $\psi$.

La gyration est *dextrorsum* si $\psi$ est compris entre

$$2n\pi \quad \text{et} \quad (2n + 1)\pi;$$

*sinistrorsum* si $\psi$ est compris entre

$$(2n + 1)\pi \quad \text{et} \quad 2(n + 1)\pi.$$

La courbe ne peut devenir un cercle que dans une seule

circonstance; car la première condition $\cos\psi = 0$ est incompatible en général avec la seconde $\alpha^2 = k^2\beta^2$, si ce n'est pour la valeur unique de $k$ égale à

$$\sqrt{2} - 1 \quad \text{ou} \quad 0,41.$$

Mais on voit qu'elle peut se réduire à une ligne droite pour les valeurs de $\psi$ données par l'équation

$$\cos\psi = \pm 1,$$

ce qui entraîne

$$Y = 0.$$

On obtient ainsi pour les valeurs de $\delta$ séparées par une période complète $2\pi$ la vibration rectiligne *rétablie dans l'azimut primitif*.

De diverses manières on peut mettre en place l'ellipse représentée par l'équation (1). On peut la construire par points en utilisant le théorème de Kulick, théorème dont M. Lissajous a tiré un si heureux parti dans l'étude des courbes compliquées auxquelles le conduisaient les phénomènes de l'acoustique. La construction suivante, qui n'a jamais été indiquée, a l'avantage de permettre un *tracé continu* et par suite plus rapide, d'*utiliser* immédiatement les données de l'expérience et de *se prêter* à une prompte discussion.

Remarquons que $\alpha^2 + k^2\beta^2 = 1$, et que par suite il est permis de poser

$$\frac{\alpha}{1 + k^2} = \sin s,$$

$$\frac{k\beta}{1 + k^2} = \cos s.$$

Il en résulte que l'équation (1) peut se mettre sous la forme suivante

$$\left(\frac{X\cos\frac{\psi}{2}}{\cos s} - \frac{Y\cos\frac{\psi}{2}}{\sin s}\right)^2 + \left(\frac{X\sin\frac{\psi}{2}}{\cos s} + \frac{Y\sin\frac{\psi}{2}}{\sin s}\right)^2 = \sin^2\psi,$$

ou

$$\left(\frac{\frac{X}{\cos s} - \frac{Y}{\sin s}}{2 \sin \frac{\psi}{2}}\right)^2 + \left(\frac{\frac{X}{\cos s} + \frac{Y}{\sin s}}{2 \cos \frac{\psi}{2}}\right)^2 = 1,$$

ou enfin

$$\frac{x^2}{4 \sin^2 \frac{\psi}{2}} + \frac{y^2}{4 \sin^2 \frac{\psi}{2}} = 1.$$

Ainsi l'ellipse est rapportée à deux décimètres conjugués, de longueurs respectivement égales à

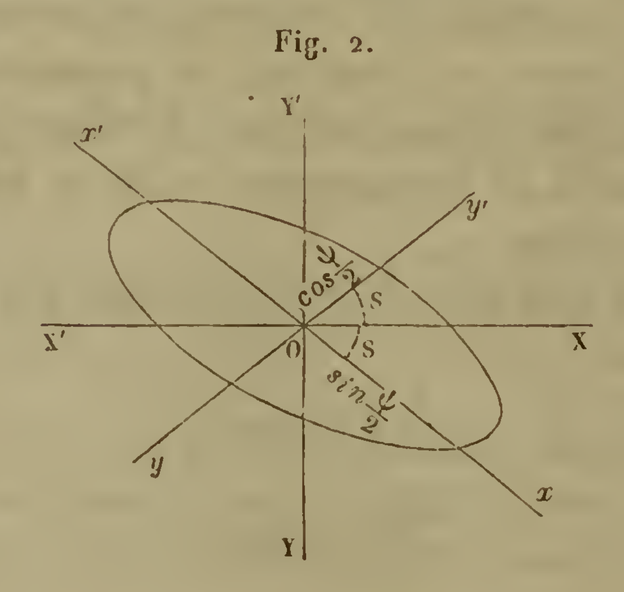
$$2 \sin \frac{\psi}{2}$$

et

$$2 \cos \frac{\psi}{2},$$

et faisant de part et d'autre de l'axe OX (direction de la vibration primitive) le même angle $s$.

Fig. 2.




La *fig.* 2 est éminemment instructive.

1° L'ellipse résultante aura la même orientation que les ellipses composantes, lorsque l'on aura

$$\sin \frac{\psi}{2} = \pm \cos \frac{\psi}{2},$$

d'où

$$\psi = (2n + 1)\frac{\pi}{2},$$

et par suite

$$\delta = (2n + 1)\pi;$$

c'est-à-dire lorsque l'anomalie des deux rayons réciproques sera égale à un nombre impair de demi-circonférences.

2° La polarisation elliptique passera périodiquement à la polarisation rectiligne rétablie dans l'azimut de la vibration primitive lorsque l'on aura

$$\tang s = 0,$$

d'où

$$\delta = 2n\pi;$$

c'est-à-dire lorsque l'anomalie des deux rayons réciproques sera égale à un nombre pair de demi-circonférences.

3° L'ellipse résultante sera diversement orientée, lorsque $\sin\frac{\psi}{2}$ et $\cos\frac{\psi}{2}$ seront inégaux.

Pour mieux suivre cette orientation variable, il convient de calculer l'angle $\sigma$ que fait l'axe de l'ellipse avec l'azimut OX; cet angle est donné, comme on sait, par la formule

$$\tang 2\sigma = \tang 2s \cos\psi;$$

$s$ et $\psi$ sont tous deux fonctions de $k$ et de $\delta$; après substitution, on trouve

$$(2) \qquad \tang 2\sigma = \frac{2k(1 + k^2)\sin\delta}{(1 - k^2)^2 + 4k^2\cos\delta}.$$

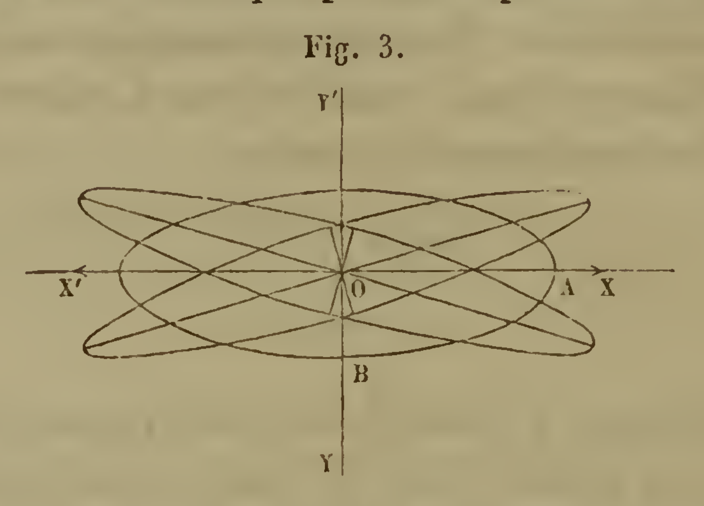
Cette formule donne la loi de dispersion des axes de l'ellipse. Il y a lieu de remarquer une disposition en éventail de ces axes assez curieuse.

Ainsi, sous la même incidence, les axes des ellipses diversicolores s'éparpillent au-dessus et au-dessous de la ligne OX, dans l'étendue angulaire d'un secteur qui dé-

croît continûment avec $k$, et s'annule avec ce paramètre, ce qui arrive à la limite quand le rayon tombe normalement sur une lame parallèle à l'axe.

Dans le cas des nicols croisés, les franges obscures correspondent aux vibrations rectilignes éteintes OX, et les franges brillantes aux vibrations elliptiques OAB, qui n'agissent efficacement que par leurs petits axes OB (*fig.* 3).

Fig. 3.

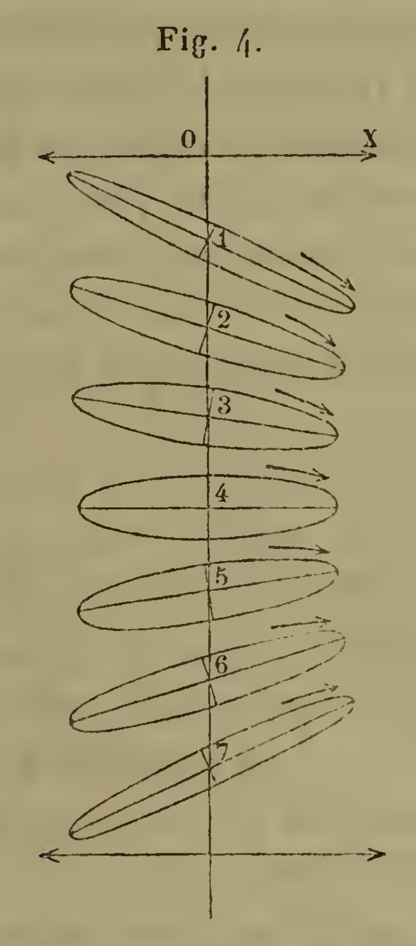



Comment arrive-t-il que les franges se multiplient et se resserrent, lorsque l'on augmente avec une même plaque l'incidence des rayons sur l'axe optique, ou sous la même incidence l'épaisseur de la plaque? Pour montrer ce détail du phénomène, considérons le rayon dont la phase est représentée par un multiple de $2\pi$; c'est le rectiligne primitif. Les rayons de longueurs d'ondes voisines un peu plus petites ou un peu plus grandes apparaîtront polarisés elliptiquement, avec leurs axes faisant de part et d'autre de OX un angle égal à $\sigma$. D'après la formule (2), cet écart $\sigma$ de l'axe de l'ellipse caractéristique d'un même rayon croît évidemment, soit avec l'incidence, soit avec l'épaisseur de la plaque, puisque $\delta$ est proportionnel à $e$ et à la double réfraction croissante de 0 à 90 degrés. D'ailleurs l'angle du secteur dans lequel se déplacent les axes va diminuant d'une manière continue, comme je l'ai déjà dit. Pour ces deux raisons, il y a retour plus fréquent à la polarisation rectiligne pour les rayons diversement colorés, et en même temps ces derniers, ayant leurs grands axes

plus inclinés sur OX, enverront à la section principale du nicol analyseur des composantes plus intenses, qui diminueront la largeur de la pénombre à droite et à gauche de la frange.

Dans la *fig.* 4 j'ai marqué, par une représentation géométrique, les états successifs de polarisation du rayon résultant, avec le sens de la gyration et l'orientation de chaque rayon, dans l'étendue d'une période complète ($\delta = 2\pi$), c'est-à-dire dans l'intervalle compris entre deux franges obscures du spectre.

Fig. 4.




Toutes ces ellipses ont une même gyration : elles sont *dextrorsum*. Dans la série suivante, elles sont *sinistrorsum*, et cette alternative se reproduit dans les séries successives.

Le mécanisme spécial de la génération de ces franges étant bien connu, on aperçoit nettement le contraste théorique qu'elles présentent avec les franges de MM. Fizeau et Foucault, contraste qu'il est commode de mettre expé-

rimentalement en évidence par une simple épreuve polariscopique. En effet les franges du quartz perpendiculaire sont translatées dans toute l'étendue du spectre quand on fait tourner la section principale du nicol, et reviennent à leur position primitive par une rotation de 180 degrés, sans que leur intensité dans cet intervalle ait été sensiblement modifiée.

Les franges obtenues avec le quartz parallèle sont aussi déplacées par la rotation de l'analyseur, mais elles ne marchent que de la moitié de l'intervalle qui les sépare et viennent rigoureusement prendre la place des franges brillantes intercalées entre les franges obscures, quand on a tourné le nicol d'un angle double de celui que fait le plan de polarisation avec la section principale de la lame biréfringente. En outre ces transformations des cannelures sont progressives : incomplètes dans les situations intermédiaires du nicol, elles ne sont achevées que dans deux azimuts privilégiés.

Quant aux franges dont je viens d'analyser la production, elles n'éprouvent aucun transport par l'effet de la rotation du nicol; elles s'affaiblissent continûment et disparaissent totalement quand on amène au parallélisme les deux sections principales du polarisateur et du polariscope. Sur la *fig.* 4, il est possible de lire l'explication immédiate des caractères de ces franges de troisième espèce.

L'expérience apprend que ces franges ne cessent pas d'être discernées, même lorsque l'incidence du rayon lumineux sur la plaque perpendiculaire atteint la valeur de 90 degrés. Assurément, dans ces circonstances extrêmes, les bandes sont si rapprochées les unes des autres, quand la plaque est épaisse, que l'œil doit s'armer d'une loupe pour continuer à les voir dans le spectre; mais, avec cet auxiliaire, il n'est pas douteux qu'il y a toujours restitution de lumière par voie de polarisation elliptique. Et pourtant les

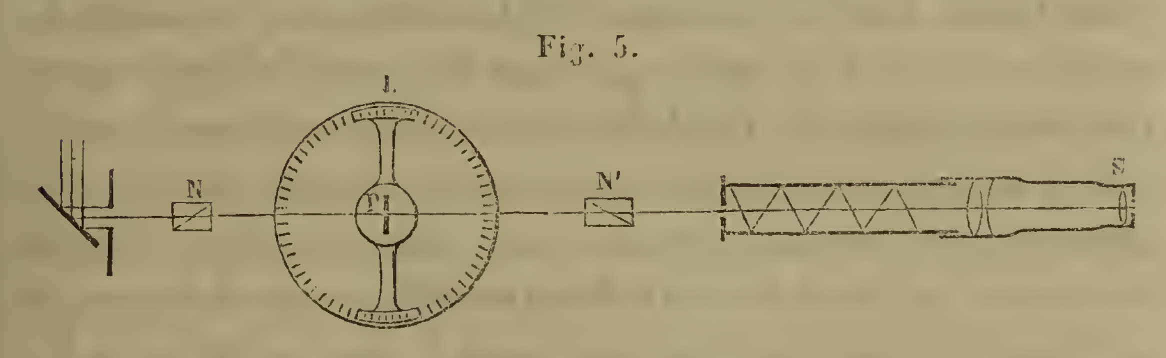
petits axes des ellipses, parallèles à la section principale de l'analyseur et qui engendrent les bandes brillantes, ont une longueur excessivement faible, tellement que M. Jamin les a trouvés inappréciables au delà de l'inclinaison de $16° 5'$ sur l'axe optique.

S'il en est ainsi, il est juste de reconnaître que la méthode analytique, dont MM. Fizeau et Foucault ont enrichi la Physique contemporaine, a le précieux avantage de manifester nettement des ellipticités insensibles aux anciens instruments de mesure, et que dans cet ordre de recherches, comme dans tant d'autres, elle a encore rencontré le succès.

On sait en effet que c'est à cette méthode que Broch et Wiedemann d'une part, Verdet et Gernez de l'autre, sont redevables des mesures si précises qu'ils ont fournies à la science.

Pour déterminer le paramètre $\delta$ de la biréfringence elliptique du quartz, j'ai adopté la disposition suivante :

Fig. 5.




Sur le trajet du trait solaire réfléchi par un miroir et rétréci par un diaphragme circulaire, je place successivement (*fig.* 5) :

1° Un prisme de Nicol polarisateur N, monté dans un tube de cuivre et diaphragmé;

2° Une plaque de quartz perpendiculaire P, fixée normalement sur la plate-forme centrale d'un limbe L rigoureusement horizontal;

3° Un prisme de Nicol analyseur N', monté dans un manchon mobile;

4° Un spectroscope S à vision directe muni d'une lunette à fil réticulaire.

La plaque étant enlevée, la section principale du polarisateur rigoureusement verticale, on cherche, en mettant les nicols parallèles, à obtenir un spectre très-pur, dans lequel les raies se montrent nettement.

Quand ce résultat est atteint, on tourne l'analyseur de 90 degrés, de manière à produire l'extinction, puis on dispose la plaque à très-peu près normalement sur la direction des rayons lumineux. Il y a alors restitution de lumière, ce qui permet d'amener le fil vertical du réticule de la lunette en coïncidence avec une des raies de Fraünhofer.

Pour faire une observation, on opère de la manière suivante :

On tourne l'alidade qui entraîne la plaque de quartz jusqu'à ce que, le plan de polarisation du rayon élémentaire étant restauré dans l'azimut primitif, il apparaisse une bande noire à la place de ce rayon. Lorsque le milieu de cette bande a été amené sur le fil réticulaire, on arrête le mouvement de l'alidade, que l'on fixe sur le limbe avec une vis de pression. On lit la position du vernier et on estime l'angle dont l'alidade paraît avoir tourné. Après cette première lecture, on prend soin de recommencer l'expérience en inclinant la lame de quartz de gauche à droite, si on l'avait d'abord inclinée de droite à gauche. De cette façon on élimine l'influence du zéro du limbe, car il est bien évident que le second déplacement de l'alidade est le double de l'angle de l'incidence.

Le nombre $n$ des bandes qui ont défilé devant le fil réticulaire indique le multiple de $2\pi$ caractéristique de l'anomalie des deux rayons sous l'incidence observée.

Ainsi la précision des expériences dépend non-seulement de la mesure exacte des incidences, mais encore de la superposition parfaite du fil réticulaire avec la partie la plus sombre de la bande. Cette région ne coïncide pas rigou-

reusement avec le milieu de la bande, à cause de l'inégale intensité lumineuse des rayons du spectre; il est donc difficile, sinon impossible, de la viser; mais on ne s'en éloigne pas d'une manière sensible quand on opère sur une bande très-étroite. Aussi Verdet et Gernez, dans leurs Mémoires, décrivent-ils avec soin les deux procédés ingénieux dont ils ont fait usage pour rétrécir la frange, à l'instar d'Arago et de Wiedemann.

Dans mes expériences, ces précautions sévères étaient tout à fait superflues; car, comme on l'a vu plus haut, les conditions mêmes des observations amenaient simultanément et la multiplication des bandes et leur rétrécissement.

Dans le tableau suivant, je rapporte les résultats que j'ai obtenus en visant la raie D.

Je me suis servi de deux plaques :

L'une de $7^{mm},77$ d'épaisseur;

L'autre de $3^{m},74$.

Ce tableau est assez explicite pour qu'il soit inutile de donner le détail des différentes parties.

On y remarquera que les nombres de M. Jamin sont retrouvés, et qu'il y a accord remarquable jusqu'aux incidences les plus élevées entre les résultats de l'expérience et ceux déduits de la formule de Cauchy

$$\delta^2 = \delta_0^2 \cos^2\varphi + p^2 \sin^2\varphi.$$

*Mesures relatives à la raie* D.

| ANGLES | | DIFFÉRENCES DE MARCHE dues à l'expérience et exprimées en parties aliquotes de la longueur d'ondulation. | | | DIFFÉRENCES de marche calculées par la formule de Cauchy $\delta^2 = \delta^2 \cos^2\varphi + p^2 \sin^2\varphi$. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $i$ d'incidence sur la lame. | $r$ de réfraction ou avec l'axe optique. | Rang de la frange qui a passé. | Pour une lame de $1^{mm}$ ou $\frac{\delta}{2\pi e}$. | Pour une épaisseur de $1^{mm}$ ou $\frac{\delta \cos\varphi}{2\pi e}$. | | |
| ° ′ | ° ′ | | | | | |
| 0. 0 | 0. 0 | ″ | 0,120 | 0,120 | 0,120 | Les mesures de M. Jamin ne comprennent que cette étendue (de 0,120 à 1,332). |
| 5.30 | 3.33 | 1 | 0,139 | 0,138 | 0,133 | |
| 11.12 | 7.13 | 2 | 0,278 | 0,275 | 0,271 | |
| 14.15 | 9.10 | 3 | 0,417 | 0,411 | 0,394 | |
| 16.40 | 10.42 | 4 | 0,556 | 0,546 | 0,545 | |
| 18.52 | 12. 5 | 5 | 0,695 | 0,679 | 0,680 | |
| 20.42 | 13.13 | 6 | 0,834 | 0,814 | 0,816 | |
| 22.21 | 14.15 | 7 | 0,973 | 0,943 | 0,943 | |
| 23.57 | 15.14 | 8 | 1,112 | 1,072 | 1,072 | |
| 25.30 | 16.12 | 9 | 1,251 | 1,201 | 1,205 | |
| 26.57 | 17 | 10 | 1,390 | 1,330 | 1,332 | |
| 28.22 | 17.52 | 11 | 1,529 | 1,455 | 1,456 | |
| 29.41 | 18.39 | 12 | 1,668 | 1,580 | 1,580 | |
| 30.56 | 19.23 | 13 | 1,807 | 1,704 | 1,702 | |
| 32.97 | 20. 5 | 14 | 1,946 | 1,827 | 1,825 | |
| 33.24 | 20.50 | 15 | 2,285 | 1,948 | 0,946 | |
| 34.31 | 21.27 | 16 | 2,224 | 2,069 | 2,068 | |
| 35.37 | 22. 5 | 17 | 2,363 | 2,189 | 2,184 | |
| 36.44 | 22.35 | 18 | 2,502 | 2,310 | 2,304 | |
| 37.50 | 23.20 | 19 | 2,641 | 2,423 | 2,423 | |
| 38.56 | 23.56 | 20 | 2,780 | 2,540 | 2,541 | |
| 39.56 | 24.29 | 21 | 2,919 | 2,656 | 2,653 | |
| 41.00 | 25. 3 | 22 | 2,058 | 2,770 | 2,770 | |
| 42.00 | 25.36 | 23 | 2,197 | 2,883 | 2,882 | |
| 43. 1 | 26. 7 | 24 | 3,339 | 2,998 | 2,994 | |
| 44. 1 | 26.39 | 25 | 3,475 | 3,105 | 3,108 | |
| 45. 6 | 27.13 | 26 | 3,614 | 3,213 | 3,228 | |
| 45.54 | 27.35 | 27 | 3,753 | 3,325 | 3,318 | |
| 46.54 | 28. 7 | 28 | 3,892 | 3,432 | 3,432 | |
| 47.53 | 28 36 | 29 | 4,031 | 3,538 | 3,537 | |
| 48.51 | 29. 5 | 30 | 4,170 | 3,644 | 3,648 | |
| 49.46 | 29.32 | 31 | 4,309 | 3,748 | 3,752 | |
| 50.41 | 29.57 | 32 | 4,348 | 3,846 | 3,850 | |
| 51.36 | 30.24 | 33 | 4,487 | 3,950 | 3,451 | |
| 57. 5 | 32.49 | 39 | 5,421 | 4,555 | 3,545 | |
| 65.35 | 35 59 | 48 | 6,672 | 5,39 | 5,33 | |
| 74.35 | 38.30 | 55 | 7,545 | 5,97 | 5,98 | |

A partir de cette incidence, les franges sont tellement pressées qu'on ne peut plus suivre leur transport. C'est alors la plaque de $3^{m}$,74 qui fonctionne.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 74.45 | 38.32 | 29 | 7,685 | 6,003 | 6,001 |
| 77.59 | 39.10 | 30 | 7,950 | 6,163 | 6,155 |

De ces mesures on déduit que la surface isochromatique du quartz (la première), conformément à la définition donnée par M. Bertin dans un de ses Mémoires, a pour équation

$$\rho^2 = \frac{1}{\delta^2} = \frac{1}{\delta_0^2 \cos^2\varphi + p^2 \sin^2\varphi}.$$

Ainsi cette surface est fermée dans le quartz, tandis que dans le spath ou les autres uniaxes non rotateurs elle est ouverte.

D'autre part, la formule de Cauchy donne par elle-même l'équation de la surface que M. Stokes convient d'appeler surface de double réfraction

$$\rho'^2 = \delta_0^2 \cos^2\varphi + p^2 \sin^2\varphi.$$

Il est facile de reconnaître le lien géométrique de ces deux surfaces :

La surface isochromatique de M. Bertin est la transformée par rayons vecteurs réciproques de la surface de double réfraction de M. Stokes.

Les mesures expérimentales consignées dans le tableau précédent fournissent immédiatement la méridienne de la surface de double réfraction. Le théorème que je viens d'énoncer permet de passer ensuite à la surface isochromatique, et de construire avec certitude les modèles en plâtre qui existent dans beaucoup de cabinets de physique, depuis que M. Bertin en a fait connaître l'importance et l'utilité.

# REVUE

DES

# TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. BERTIN,

Maître de conférences à l'École Normale.

---

## I. — CHALEUR.

### 1. Notice historique sur le calorimètre à glace.

Les lecteurs des *Annales* n'ont pas oublié le Mémoire de M. Bunsen sur le calorimètre à glace ([1]). Ils ont vu apparaître avec ce travail un instrument nouveau et une méthode nouvelle, qui consiste à déterminer le poids de la glace fondue par la diminution du volume qu'elle éprouve en se liquéfiant. M. Bunsen a appliqué cette méthode avec son habileté accoutumée, et il lui a apporté certainement des perfectionnements importants; mais le principe même de la méthode ne lui appartient pas : M. Andrews ([2]) l'a réclamé d'abord en faveur de sir John Herschell, qui l'aurait exposé déjà, en 1847, dans ses *Observations du cap de Bonne-Espérance* (*Appendice*, p. 447). Mais il paraît que Herschell lui-même n'aurait aucun droit à réclamer la priorité de la méthode; car, suivant M. Bohn ([3]), elle aurait été proposée, en 1834, par R. Hermann, dans les *Nouveaux Mémoires de la Société impériale des Naturalistes de Moscou*, t. III, p. 155. M. Bunsen ([4]) ignorait l'existence de ces travaux.

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 50.
([2]) *Annales de Poggendorff*, t. CXLII, p. 320.
([3]) *Annales de Poggendorff*, t. CXLII, p. 616.
([4]) *Annales de Poggendorff*, t. CXLII, p. 618.

**2. Sur les démonstrations du principe de Carnot.**

La théorie mécanique de la chaleur repose sur deux propositions fondamentales : le *principe de Mayer* et le *principe de Carnot.*

Le premier affirme l'équivalence de la chaleur détruite et du travail produit, ou réciproquement. En Mécanique, il n'est que l'expression du théorème des forces vives appliqué à la chaleur considérée comme un mouvement. En Physique, il est une conséquence des lois des gaz, et on peut l'étendre par le raisonnement à tous les corps : il est d'ailleurs démontré expérimentalement pour le travail extérieur dans tous les cycles fermés. C'est donc une vérité démontrée, c'est-à-dire un théorème ; mais il n'en est pas de même du principe de Carnot.

On ne peut faire passer un corps par un cycle fermé qu'en l'échauffant d'abord, et le refroidissant ensuite. Dans la première opération, le corps reçoit de la chaleur, et il produit du travail ; dans la seconde, il détruit du travail et il rend de la chaleur. Lorsqu'il y aura un travail mécanique définitivement produit et recueilli en dehors de ce corps, la chaleur qu'il aura reçue sera toujours plus grande que la chaleur restituée par lui ; la chaleur *fournie* toujours plus grande que la chaleur *recueillie*. La différence, qu'on appelle la *chaleur détruite,* est toujours proportionnelle au travail mécanique définitivement produit ; mais, en général, il n'y a aucun rapport constant entre ce travail et la chaleur fournie par la source.

Il est un cas cependant où ce rapport est déterminé : c'est celui où le corps, en parcourant le cycle fermé, n'est jamais en contact qu'avec des corps à la même température que lui, ou qui en diffèrent infiniment peu. Dans ce cas, toute la chaleur est transformée en travail, sans que la moindre partie soit employée à changer la température du

corps, et la machine est dans la condition du maximum du rendement.

Cette condition, que l'expérience ne peut réaliser, est satisfaite théoriquement par un cycle particulier qu'on appelle le cycle de Carnot, et qui est formé par l'alternance de deux courbes à température constante, et de deux courbes à chaleur constante. Ces deux courbes sont connues pour les gaz : la première est donnée par l'équation de Mariotte $pv = \text{const.}$; et la seconde par celle de Poisson $pv^{\gamma} = \text{const.}$ (1). Les équations du cycle étant connues, on en déduit avec la plus grande facilité cette conséquence remarquable : *La chaleur fournie et la chaleur recueillie sont entre elles dans le rapport des températures (absolues) extrêmes entre lesquelles la machine fonctionne.* Cela revient à dire que *la chaleur détruite est à la chaleur fournie comme la différence des températures extrêmes est à la température absolue la plus élevée.* Enfin, en combinant ce théorème avec celui de Mayer, on voit immédiatement que *le rapport du travail produit à la chaleur fournie par la source est égal à l'équivalent mécanique de la chaleur multiplié par le rapport de la différence des températures extrêmes à la température absolue la plus élevée.* Le premier rapport est ce qu'on appelle le rendement : on voit donc que *le rendement est constant pour toutes les machines à gaz fonctionnant, suivant le cycle de Carnot, entre les mêmes limites de température.*

Cette relation, quelle que soit la forme sous laquelle on l'exprime, est ce qu'on appelle le principe de Carnot. On voit que, pour les gaz, elle est une conséquence des lois expérimentales, et par conséquent, pour les gaz, le principe de Carnot est une vérité démontrée, c'est un théorème. Mais on a fait jusqu'ici de vains efforts pour le généraliser

(1) $p$ et $v$ sont la pression et le volume de la masse gazeuse, et $\gamma$ est le rapport des chaleurs spécifiques.

ou pour l'étendre à tous les corps. Les conditions qu'il suppose ne pouvant jamais être réalisées, sa démonstration expérimentale est impossible On ne peut donc le vérifier expérimentalement que d'une manière détournée, c'est-à-dire dans ses conséquences : sa démonstration directe est absolument du domaine de la raison pure.

Cette démonstration a été tentée plusieurs fois. M. Clausius avait cherché à l'établir sur ce principe, que l'on ne peut pas transporter de la chaleur d'un corps froid sur un corps chaud sans dépense de travail; mais cette proposition n'est ni un axiome ni un théorème, et, par conséquent, elle ne peut servir de base à une démonstration.

Aujourd'hui M. Clausius [1] cherche à rattacher le principe de Carnot aux lois générales de la Mécanique, mais, pour cela, il a besoin d'une hypothèse. Il suppose que, dans le mouvement calorifique, les molécules des corps, en vertu de leurs réactions mutuelles, décrivent des courbes fermées circonscrites dans un espace limité et avec des vitesses qui sont elles-mêmes comprises entre des limites déterminées. Cette hypothèse même n'est pas la seule; car, dans le courant de son calcul, il est obligé d'admettre que la force vive moyenne de chaque molécule est proportionnelle à la température absolue du corps. On voit donc que la nouvelle démonstration repose sur des hypothèses, et il faut se résigner encore à considérer le principe de Carnot comme non démontré pour les corps autres que les gaz permanents.

M. Boltzmann [2] a réclamé la priorité de la démonstration mathématique du principe de Carnot, démonstration qu'il aurait présentée à l'Académie de Vienne en fé-

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXLII, p. 433-461, et *Archives de Genève*, t. XLIII, p. 321.

[2] *Annales de Poggendorff*, t. CXLIII, p. 211-231.

vrier 1866; mais, suivant M. Clausius [1], si les deux démonstrations ont des points communs, elles présentent cependant des différences notables.

Je dois me contenter de signaler ces Mémoires qui sont purement mathématiques.

### 3. Sur les propriétés thermiques du caoutchouc.

Le caoutchouc est un corps singulier. Il se sépare de tous les autres corps de la nature par la double propriété que voici : quand on l'étire, il s'échauffe, et, quand il revient sur lui-même, il se refroidit; de plus, si le caoutchouc s'échauffe quand on l'allonge, il se raccourcit quand on l'échauffe.

Ces deux propriétés sont une conséquence l'une de l'autre. La première est connue depuis le commencement du siècle; sa découverte est due à un physicien anglais, John Gough, qui l'observa d'une manière bien simple. Il lui suffit de placer une bande de caoutchouc ordinaire entre ses lèvres pour constater qu'en l'étirant elle s'échauffait, et qu'en la laissant revenir sur elle-même elle se refroidissait [2].

Cette expérience paraît être restée longtemps oubliée; car M. W. Thompson, dans son Mémoire fondamental *sur les propriétés thermo-élastiques de la matière* [3], cite le caoutchouc parmi les corps qui se dilatent par la chaleur et se refroidissent par l'étirage, comme tous les autres.

Les travaux de M. Joule fixèrent définitivement nos connaissances sur ce point important [4]. Ses expériences

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXLIV, p. 265-274.

(2) *Journal de Nicholson*, t. XIII, p. 305; 1806; et ensuite *Journal de Gehlen*, t. IX, p. 127; 1810.

(3) *Quarterly journal of Mathematics*, t. I, p. 57; 1855.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 126.

établirent successivement : 1° que le caoutchouc, dans l'état ordinaire, se dilate comme tous les autres corps, et même beaucoup plus qu'eux ; 2° que la compression l'échauffe [1] ; 3° que la traction ou l'allongement l'échauffe également, tandis que tous les autres corps, non-seulement les métaux, mais encore le bois, la gutta-percha, etc., se refroidissent dans ce cas [2]. Il est regrettable que ces expériences aient été faites seulement sur le caoutchouc vulcanisé, tandis que l'observation de Gough portait sur le caoutchouc ordinaire. Elles sont d'accord avec la formule que M. W. Thomson, dans le Mémoire cité plus haut, a déduite du principe de Carnot. Cette formule les résume et sert de guide pour les étudier, et c'est pour cela que nous allons la rappeler ici.

La variation $\delta P$ de la pression qui s'exerce sur un corps est accompagnée d'un changement de température $\delta T$ donné par l'équation

$$\delta T = \frac{\alpha T}{CE} \delta P,$$

dans laquelle T désigne la température absolue du corps $(273 + t)$, $\alpha$ son coefficient de dilatation par la chaleur, sous la pression P, et C sa chaleur spécifique à pression constante; E est l'équivalent mécanique de la chaleur.

La première chose que nous apprend cette formule, c'est que le rapport de la variation de la température à la variation de pression est de même signe que le coefficient de dilatation.

1° A la pression naturelle de l'atmosphère, $\alpha$ est positif. Donc, quand on comprime le caoutchouc, il doit s'échauffer, ce qui est d'accord avec les expériences de

(1) *Proceedings of the Royal Society*, juin 1857. — *Philosophical Magazine*, t. XV, p. 538.

(2) *Proceedings of the Royal Society*, janvier 1857. — *Philosophical Magazine*, t. XIV, p. 226.

M. Joule. Quand on l'étire, il doit commencer par se refroidir, jusqu'à ce que la pression négative ou la tension ait atteint une certaine limite encore indéterminée $P_1$; je ne connais pas d'expériences faites spécialement dans ce cas, mais on peut au moins dire que ce résultat n'est pas en contradiction avec les observations.

2° Quand la traction est forte, quand elle dépasse la limite $P_1$, l'expérience prouve que l'étirage du caoutchouc le refroidit. Il faut donc que $\alpha$ change de signe, c'est-à-dire que le caoutchouc échauffé se contracte, et c'est encore ce que l'expérience prouve. Ainsi, d'après M. Joule, quand un fil de caoutchouc n'est pas tendu, un échauffement de 50 degrés l'*allonge* de plus d'un centième, tandis que, s'il est tendu par un poids qui ait doublé sa longueur, ce même échauffement de 50 degrés le *raccourcit* d'un dixième. Le coefficient de contraction par la chaleur croît rapidement avec le poids tenseur. Il n'y a aucune contradiction entre cette expérience et la précédente. *Le caoutchouc naturel ou comprimé se dilate par la chaleur; le caoutchouc tendu se contracte au contraire par la chaleur.*

Le fait est certain, mais on peut l'envisager autrement. La contraction, par la chaleur, du caoutchouc étiré est tellement grande, qu'on ne doit pas la rapporter au phénomène ordinaire des dilatations, mais plutôt à un changement dans le module d'élasticité; la chaleur augmenterait ce module dans le caoutchouc, tandis qu'elle le diminue dans tous les autres corps. C'est l'opinion de M. Joule, et c'est aussi celle de M. Pierre Thomas, qui a écrit dans *les Mondes* (1) un article intéressant sur ce sujet : les ouvriers savent que le caoutchouc est plus *raide* à chaud qu'à froid, c'est-à-dire qu'il s'allonge moins sous une pression déterminée.

3° Qu'arriverait-il si la traction avait précisément cette

(1) *Les Mondes*, t. XIX, p. 575; 1869.

valeur limite $P_1$, où les effets de la chaleur changent de signe? Je ne connais pas d'expériences faites dans ces conditions; mais le rapport $\frac{\delta T}{\delta P}$, changeant de signe, doit passer par zéro, c'est-à-dire que le coefficient de dilatation $\alpha$ doit être nul à la pression $P_1$. Ainsi *l'on doit pouvoir trouver pour le caoutchouc une tension telle que sa longueur reste constante quand on fait varier sa température.*

Tels sont les points les plus saillants de l'histoire physique du caoutchouc. Tout n'est pas dit sur ce sujet : le caoutchouc vulcanisé a été seul bien étudié, et l'industrie nous offre tant de variétés de cette substance, que les expérimentateurs doivent trouver encore là un vaste champ à explorer. Aussi n'y ont-ils pas manqué, et, depuis les expériences fondamentales de M. Joule, beaucoup de recherches ont été faites tant en France qu'à l'étranger. Ces dernières seules doivent nous occuper ici.

J'ai déjà analysé le travail de M. Reusch sur la gutta-percha ([1]). Suivant M. Reusch, cette substance se comporte comme le caoutchouc, tandis que, suivant M. Joule, elle suit la loi générale, comme les métaux. Cette différence dans les résultats accuse une différence dans les substances essayées.

J'ai à rendre compte aujourd'hui de trois nouveaux Mémoires.

Le premier est de M. E. Villari, professeur à Pise ([2]). Il a pour objet l'élasticité du caoutchouc; il est divisé en deux parties. La première traite de l'allongement du caoutchouc, et montre qu'il est loin d'être proportionnel au poids tenseur : le coefficient d'allongement, d'abord très-grand et assez constant, va en diminuant rapidement à mesure que le poids tenseur augmente. La seconde partie

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 506.
([2]) *Annales de Poggendorff*, t. CXLIII, p. 88-100 et p. 290-305.

est relative au changement de volume produit par la traction. Les expériences de Wertheim avaient déjà démontré que le caoutchouc étiré augmente de volume comme tous les autres corps et suivant les mêmes lois. M. Pierre Thomas, dans le Mémoire cité plus haut, s'élève contre cette conclusion. Ses expériences montrent que la mesure des dimensions ne peut donner que des résultats discordants, et qu'il faut résoudre la question par la mesure des densités. Or, suivant lui, la densité du caoutchouc ne change pas quand on l'étire dans le rapport de 3 à 8, et par conséquent son volume ne change pas. Il faudrait donc que l'augmentation de longueur fût toujours exactement compensée par la diminution de la section : les expériences de M. Villari prouvent qu'il n'en est rien, et que le caoutchouc étiré augmente de volume, comme l'avait annoncé Wertheim. Cette conclusion résulte de la mesure exacte de la densité du fil étiré. Le tableau suivant se rapporte à un fil de caoutchouc vulcanisé de $6^{mm},018$ de diamètre :

| Poids tenseur. | Longueur du fil. | Densité. | Volume. |
|---|---|---|---|
| kilogr. | mm | | |
| 0 | 3301,0 | 1,28120 | 1,00000 |
| 2 | 5569,3 | 1,27665 | 1,00356 |
| 5 | 9786,7 | 1,25744 | 1,01890 |
| 7 | 13209,3 | 1,23779 | 1,03510 |

M. Villari a étudié dans un second travail [1] l'échauffement du caoutchouc par l'étirage. Sa méthode est à peu près la même que celle de M. Joule, une pile thermo-électrique appliquée contre le fil. Ses expériences confirment les résultats connus : le fil s'échauffe quand on l'étire; il se refroidit quand il revient sur lui-même. Mais elles signalent en même temps un résultat nouveau : le fil se refroidit moins qu'il ne s'est échauffé, de façon qu'il lui reste

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXLIV, p. 274-280.

de la chaleur, et l'on parvient à l'échauffer notablement en l'étirant coup sur coup un grand nombre de fois et le laissant revenir sur lui-même. Ce phénomène est lié avec un autre qui était passé inaperçu, c'est que l'élasticité du caoutchouc n'est pas parfaite, comme on le croyait; le fil étiré ne revient pas à sa longueur primitive quand on supprime la traction, il reste un peu allongé et par conséquent un peu échauffé. C'est tout au moins ce qui arrive dans les premiers instants, le caoutchouc ne revenant à sa longueur primitive qu'après plusieurs heures, quelquefois, suivant Wertheim, après vingt-quatre heures seulement.

Un physiologiste russe, M. Schmulewitsch [1], s'est aussi occupé du caoutchouc, dont il étudiait les propriétés par analogie avec celles de la fibre musculaire. Je trouve dans sa Note cette expérience pour mettre en évidence la contraction du caoutchouc par la chaleur.

Il attache un fil de caoutchouc à une corde à boyau, et il tend tout le système sur une espèce de sonomètre. Le caoutchouc est entouré d'un manchon dans lequel on peut verser de l'eau pour faire varier sa température. Or le son rendu par la corde à boyau sous une longueur constante monte quand on chauffe le caoutchouc; ce qui prouve que la corde est plus tendue ou que le caoutchouc s'est contracté. Voici les nombres cités par l'auteur; ils correspondent à deux tensions différentes, et montrent que la contraction du caoutchouc par la chaleur croît avec la tension primitive :

| Température de l'eau qui entoure le caoutchouc. | Son rendu par la corde à boyau. | Différence. |
|---|---|---|
| 10°,0 | 322,07 | |
| 62,5 | 341,78 | 19,71 |
| 10,0 | 474,54 | |
| 62,5 | 522,00 | 47,46 |

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXLIV, p. 280-287.

**4. Sur les points d'ébullition des corps de la Chimie organique; par M. F. Burden [1].**

Ce Mémoire a pour but de rechercher la loi qui lie la température d'ébullition des liquides avec leur composition chimique; l'auteur a cru pouvoir tirer cette loi de la nouvelle théorie des gaz. Cette théorie suppose que les gaz sont formés par des molécules qui se meuvent en ligne droite dans tous les sens avec une grande vitesse, et elle déduit de cette hypothèse tous les phénomènes particuliers que présentent ces corps. Ces déductions sont dues principalement à MM. Joule, Krœnig, Clausius, dont les travaux ont été analysés précédemment dans nos *Annales* [2].

Ce sont les chocs répétés des molécules gazeuses contre les parois des vases qui les renferment qui produisent la pression. Une des premières conséquences que l'on déduit de l'hypothèse fondamentale est que *le produit du volume d'un gaz par la pression qu'il supporte est égal au tiers de la somme des forces vives de ses molécules*. On a donc

$$pv = \frac{Mu^2}{3},$$

$p$ et $v$ étant la pression et le volume rapportés au kilogramme et au mètre, M étant la masse du gaz et $u$ la vitesse moyenne de ses molécules. La vitesse $u$ ne dépendant que de la température du gaz, on voit que, si la température et la masse sont constantes, $pv$ l'est également, ce qui est l'expression analytique de la loi de Mariotte.

D'autre part, si $v_0$ est le volume du gaz à zéro sous la pression $p_0$ de l'atmosphère, on sait, d'après les lois de la physique, que

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t) = \frac{p_0 v_0}{273}\,T,$$

---

[1] *Philosophical Magazine*, t. XLI, p. 528-534.

[2] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 381, 491, 497.

en désignant la température absolue du gaz par

$$T = \frac{1}{\alpha} + t = 273 + t.$$

On déduit de ces deux équations la vitesse de translation des molécules du gaz à la température $t$,

$$u = \sqrt{\frac{3 p_0 v_0 T}{273 M}}.$$

Dans cette formule $p_0 = 10333$; c'est la pression en kilogrammes de l'atmosphère sur un mètre carré; $v_0$ est en mètres cubes le volume à zéro de la masse M du gaz : si cette masse est celle d'un kilogramme,

$$M = \frac{1}{g} \quad \text{et} \quad v_0 = \frac{1}{D},$$

en appelant D le poids du mètre cube de gaz. En prenant pour unité la densité de l'hydrogène normal dont le mètre cube pèse $0^{kg},0893463$, et en appelant $\delta$ la densité du gaz par rapport à l'hydrogène, la formule devient

$$u = 111,6 \sqrt{\frac{T}{\delta}}.$$

Cette formule est applicable aussi bien aux vapeurs qu'aux gaz permanents. Leur densité $\delta$ par rapport à l'hydrogène se déduit immédiatement de leur composition; car dans la Chimie moderne, la formule chimique des corps représentant toujours deux volumes de vapeur, il en résulte que $\delta$ est toujours la moitié du poids atomique. Il est bien entendu seulement qu'on adopte les nouveaux équivalents

$$H = 1, \quad O = 16, \quad C = 12.$$

M. Burden s'est proposé d'abord de déterminer la vitesse des molécules des vapeurs à la température d'ébullition. Il aurait dû la calculer par la formule précédente; mais il

s'est trompé, et il a pris celle-ci, qui n'a plus aucune signification théorique,

$$u' = 111,6 \frac{T}{\sqrt{\delta}}.$$

Les nombres qu'il a trouvés de cette manière ne représentent donc plus rien ; mais leur comparaison l'a conduit à cette loi empirique fort curieuse : dans les liquides d'une même série, la quantité $u'$ est sensiblement constante. Il en faut conclure que :

*Dans les corps homologues la température absolue d'ébullition est proportionnelle à la racine carrée de la densité de leurs vapeurs,* c'est-à-dire que

$$T = A\sqrt{\delta}.$$

L'auteur applique cette formule à quinze séries de corps, savoir :

| | | | |
|---|---|---|---|
| I. | 15 | Paraffines $C^nH^{2n+2}$........ ... | $A = 51,36$ |
| II. | 8 | Oléfines $C^nH^{2n}$.............. | 52,13 |
| III. | 6 | Autres hydrocarbures........ | 53,35 |
| IV. | 6 | Hydrocarbures aromatiques... | 56,10 |
| V à VIII. | 31 | Éthers simples ou composés.. | 51,40 |
| IX. | 5 | Anhydrides $C^nH^{2n-2}O^3$....... | 52,67 |

Ces soixante-et-onze corps ont des températures d'ébullition qui sont données approximativement par la formule

$$T = 51,5\sqrt{\delta},$$

ou

$$t = 51,5\sqrt{\delta} - 273.$$

L'auteur a encore examiné trois autres séries comprenant sept aldéhydes, huit alcools et neuf acides; mais le coefficient A n'y est plus aussi constant.

Il cherche à expliquer les écarts de sa formule par l'incertitude qui règne encore sur certains points d'ébullition, et surtout par les variations que subissent les densités des

vapeurs avec la température; mais il est une série de corps qui n'y rentreront jamais : ce sont les corps isomères, qui ont la même composition avec des points d'ébullition différents.

5. **Sur le phénomène de Leidenfrost; par M. R. Colley, de Moscou** ([1]).

Les phénomènes que présentent les liquides en contact avec des surfaces très-chaudes sont désignés à l'étranger sous le nom de phénomènes de *Leidenfrost*, du nom du physicien qui le premier les étudia au siècle dernier ([2]). Ils ont été depuis lors observés avec beaucoup de soin par plusieurs expérimentateurs, et notamment par M. Boutigny, qui proposa de les appeler phénomènes de *caléfaction* ou de l'*état sphéroïdal* ([3]).

Un des points les plus importants de cette étude est la détermination de la température à laquelle se trouve la goutte liquide en contact avec le corps surchauffé. On a cherché à la déterminer par deux méthodes : l'une directe et l'autre indirecte.

La méthode directe consiste à plonger un thermomètre dans la goutte en caléfaction. On trouve ainsi que le liquide est toujours à une température inférieure à son point d'ébullition, et c'est pour cela qu'il ne bout pas; mais, sur la valeur exacte de cette température, il y a encore bien des incertitudes. Ainsi, pour l'eau, cette température serait de 99 degrés suivant Laurent ([4]), et constamment de 96°,5 suivant Boutigny. Ces discordances n'étonnent plus quand on réfléchit que la température indiquée par le thermomètre ne peut pas être exactement celle de l'eau

---

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. CXLIII, p. 125-142.
([2]) *De aquæ communis nonnullis qualitatibus Tractatus*. Duisburgi, 1756.
([3]) *Étude sur les corps à l'état sphéroïdal*. Paris, 1857.
([4]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXII.

dans laquelle il plonge, puisqu'elle est plus ou moins modifiée par le rayonnement de la paroi surchauffée. Il faut donc recourir aux méthodes indirectes.

La plus simple est la méthode des mélanges. D'abord employée par M. Baudrimont [1], elle lui a donné des résultats beaucoup trop faibles. Plus tard M. Sudre [2] a trouvé de cette manière une température voisine de 97°,4, résultat qui est assez d'accord avec les expériences de Boutigny. M. Colley s'est proposé d'étudier tout spécialement ce point délicat.

La goutte d'eau était versée dans une capsule massive en argent (poids 173 grammes), chauffée à l'aide d'un éolipile ou d'une lampe à alcool. Au bout d'un temps suffisant pour que le liquide ait pris sa température, on versait la goutte dans un petit calorimètre en argent et on jetait la capsule dans un autre calorimètre plus grand. L'échauffement de l'eau de ces deux calorimètres faisait connaître la température de la goutte et de la capsule.

L'auteur donne un tableau de dix-neuf expériences faites dans des conditions fort diverses. Le poids de la goutte a varié de 5 grammes à 24 grammes; la température de la capsule a varié de 780 degrés à 242 degrés. La température de la goutte a toujours été inférieure à 100 degrés, excepté une seule fois où elle s'est élevée à 100°,34. La différence était quelquefois d'une fraction de degré seulement, quelquefois de plusieurs degrés; la plus basse température observée a été de 90°,5 dans une capsule à 261 degrés. On n'aperçoit aucune relation fixe entre la température de la goutte et celle de la capsule : on voit seulement que les gouttes les plus grosses sont aussi les plus chaudes. Les expériences paraissent manquer de précision; cependant

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXI, p. 322; 1836.

[2] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LI, p. 1092; 1861.

l'auteur s'est assuré, en opérant sur de l'eau ordinaire, que la température calculée ne différait pas de plus d'un demi-degré de celle qu'on observait directement.

Telles qu'elles sont, ces expériences ne sont pas le dernier mot de la question : si elles ne confirment pas les expériences de Boutigny, elles sont insuffisantes pour les renverser, parce qu'elles ne concordent pas plus entre elles qu'avec les expériences antérieures.

M. Colley a aussi cherché à mesurer au cathétomètre la distance qui sépare la goutte en caléfaction de la capsule chaude : cette distance est, suivant lui, de 1 à 2 dixièmes de millimètre pour des gouttes de 1 gramme à $1\frac{1}{2}$ gramme environ.

Je trouve dans ce Mémoire une autre observation intéressante : c'est que le sphéroïde en caléfaction ne peut pas entrer en ébullition, même au contact de la flamme d'un chalumeau.

6. **Sur la caléfaction de l'eau à basse pression; par M. E. Budde** [1].

Une capsule en cuivre était mastiquée sur la base d'une cloche, dont le col, fermé par un bouchon, portait deux tubes : l'un, deux fois recourbé, contenait quelques gouttes d'eau, et descendait jusque vers le fond de la capsule; l'autre faisait communiquer la cloche avec une machine pneumatique. Quand le vide était suffisant, on chauffait le coude du premier tube pour en faire sortir une goutte d'eau qui tombait dans la capsule, celle-ci chauffée par un bain d'eau, et par conséquent à une température inférieure à 100 degrés. Or la goutte d'eau prenait, dans ces conditions, très-facilement l'état sphéroïdal. L'auteur ne cite que deux expériences dans lesquelles la capsule a été successivement

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXLII, p. 158-163.

à 90 degrés et à 83 degrés, le vide étant dans ces deux cas de 100 millimètres et de 25 millimètres (et par conséquent la température d'ébullition de 52 degrés et de 26 degrés).

Je trouve encore dans la Note de M. Budde cette remarque : le sphéroïde prend plus facilement la forme étoilée dans les vases concaves que dans les vases plats.

### 7. Sur la compensation des effets exercés par la température sur le baromètre à poids; par M. Wild (1).

Le baromètre à poids, dû à Morland et employé par le P. Secchi comme baromètre enregistreur, donne des indications indépendantes de la température de mercure; mais par contre ces indications dépendent du volume, et par conséquent de la température de l'enveloppe.

M. Wild, chargé en 1862 d'installer un baromètre enregistreur à l'Observatoire de Berne, s'est assuré après trois années d'observation de la réalité de cette influence de la température. Il a imaginé deux méthodes de compensation.

La première consiste à placer sur le second plateau de la balance, dont le premier plateau contient le baromètre, un vase servant de déversoir à un très-gros thermomètre à poids, dont les dimensions sont convenablement choisies. Lorsque la température s'élève, des poids égaux de mercure affluent des deux côtés et se font compensation.

La seconde méthode est plus simple : elle permet surtout une compensation plus efficace, quand la température varie rapidement. Elle consiste à laisser dans la chambre barométrique une quantité d'air déterminée. Lorsqu'il y a élévation de la température, l'accroissement de volume de cet air compense l'accroissement de volume de l'enveloppe.

---

(1) *Carls Repertorium*, t. VII, p. 129; 1871.

8. **Sur un thermorégulateur simple; par M. E. Reichert** (¹).

Le principe de cet appareil n'est pas nouveau, car il est fondé, comme beaucoup d'autres, sur la dilatation du mercure qui, à mesure que la température monte, vient boucher de plus en plus l'ouverture d'un tuyau par lequel arrive le gaz dans une ampoule. Le gaz s'échappe de cette ampoule pour aller au brûleur placé sous la fiole que l'on veut chauffer à une température constante et qui contient le thermorégulateur. Un coup d'œil jeté sur les deux figures qui accompagnent la note originale en apprendra plus que la description de l'appareil.

# RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS ÉTHÉRÉS DES ALCOOLS ET DES ACIDES POLYATOMIQUES;

Par M. Louis HENRY;
Professeur de Chimie à l'Université de Louvain.

## PREMIÈRE PARTIE (²).

### SUR DIVERS DÉRIVÉS NITRIQUES ÉTHÉRÉS.

### § II. — Sur les éthers nitriques des acides alcooliques.

La distinction si importante des notions d'*atomicité* et de *basicité* dans les acides organiques est aujourd'hui une idée classique. Proposée presque simultanément par MM. Wurtz et Kekulé dès 1859, on sait à la suite de quels travaux et de quelle discussion mémorables, elle prit place dans la science et fut généralement acceptée telle qu'elle

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. CXLIV, p. 467-469.
(²) *Voir* t. XXVII, 4ᵉ série, p. 243; 1872.

est aujourd'hui. La théorie générale des acides polyatomiques n'a pas fait, à mon sens, d'acquisition d'une portée plus considérable.

Parmi les acides polyatomiques, à côté de composés, tels que les acides oxalique, succinique, etc., dont la basicité est égale à l'atomicité, il en existe, et un bon nombre, dont l'atomicité est supérieure à la basicité. Les premiers sont exclusivement des *acides;* les seconds, suivant la formule si élégante et si nette de M. Kekulé, sont à la fois des *acides* et des *alcools.*

Ces *acides-alcools* présentent en effet, et simultanément, les réactions caractéristiques des composés exclusivement acides ou exclusivement alcools.

Leur caractère *acide* est évident et se dévoile de lui-même; leur caractère *alcool*, quoique au fond aussi nettement accusé, est extérieurement moins manifeste et n'a pu être constaté et reconnu que plus tard.

Acides et alcools, ces composés donnent tout à la fois des *amides* et des *amines*, dérivés si éminemment caractéristiques; en tant qu'alcools, ils donnent, comme les alcools proprement dits, des *éthers* par les diverses méthodes ordinaires, action directe soit des acides eux-mêmes, soit de leurs chlorures, etc.; et ces éthers proprement dits sont susceptibles de régénérer les composés acides primitifs, sous l'action des réactifs habituels, eau, bases fortes ou acides.

Toutes ces transformations si importantes sont aujourd'hui tombées dans le domaine de la science courante; on sait toute la part qu'y ont prise MM. Cahours, Friedel, Kekulé, Kolbe, Wislicenus, Wurtz, etc.

Parmi les divers acides, minéraux et organiques, il n'en est aucun, ainsi que je l'ai déjà fait voir précédemment, qui donne plus facilement et plus rapidement des *éthers* avec les divers composés de caractère *alcoolique*, quelle qu'en soit du reste la fonction accessoire, que l'acide azotique.

J'ai cru utile de soumettre à son action les acides alcooliques. Je viens faire connaître dans ce travail les *dérivés éthérés nitriques* de plusieurs d'entre eux [1].

Ce groupe intéressant de composés ne compte aujourd'hui qu'un seul représentant, qui est l'acide *nitrotartrique*, obtenu en 1852 et décrit par M. Dessaignes [2], produit qui est encore sans place bien marquée et comme égaré dans les classifications, dans la plupart des Traités de Chimie organique. A l'époque déjà reculée où ce composé remarquable fut signalé, il n'était pas encore question d'acides-alcools, et il n'était pas par conséquent possible de lui assigner ni de lui donner sa véritable signification chimique.

Je dois ajouter, pour compléter ce court aperçu historique, qu'avant M. Dessaignes, cet acide nitrotartrique avait déjà été obtenu, mais nullement étudié ni analysé. Un pharmacien allemand, Reinsch, avait fait réagir, dès 1849, l'acide azotique sur divers acides organiques; avec l'acide tartrique, il avait obtenu un produit solide, se présentant sous forme de petites aiguilles cristallines, et se dédoublant, au contact de l'eau, en acides azotique et tartrique. Reinsch regardait ce produit comme une combinaison des acides azotique et tartrique anhydres.

Toutes ces indications sont, au fond, exactes.

Reinsch était sans doute un homme peu connu dans le monde des chimistes de cette époque; ses indications n'étaient, de plus, appuyées sur aucun document analytique; enfin son travail contenait des erreurs manifestes et même assez grossières : aussi n'y fit-on aucune attention; il ne rencontra même que de l'incrédulité, ainsi que l'on

---

(1) *Voir* ma Notice préliminaire. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. III, p. 529; 1870.

(2) *Jahresbericht der Chemie*, p. 475; 1852.

peut s'en apercevoir par la teneur du compte rendu qui en est fait dans le *Jahresbericht* de Liebig et Kopp (¹).

Tous ces dérivés nitriques éthérés des acides alcooliques s'obtiennent aisément, soit par l'action directe de l'acide azotique seul, soit, préférablement, à l'aide de l'acide azoto-sulfurique. Je ferai remarquer qu'en général l'emploi des éthers ordinaires, méthylique, éthylique, etc., de ces acides alcooliques est plus avantageux et donne lieu à des réactions extérieurement plus nettes que celui des acides libres eux-mêmes.

Les éthers méthylique et éthylique de ces acides polyatomiques sont des liquides solubles dans l'eau; agités avec le mélange des acides azotique et sulfurique, ils se transforment en éther azotique de l'acide alcoolique correspondant; ces produits doublement éthérés sont, pour la plupart, insolubles dans le mélange acide qui a servi à les produire, et au-dessus duquel ils viennent surnager sous forme de couche huileuse; de plus, ils sont insolubles dans l'eau, ce qui les différencie totalement des produits primitifs et rend leur purification des plus facile.

Ces réactions sont pour ainsi dire immédiates et constituent des expériences de leçons, à mon avis, des plus instructives.

### *Dérivés lactiques.*

*Acide nitrolactique* (²)

$$C^3H^4O(HO)AzO^3$$

ou

$$CH^3 - CH(AzO^3) - CO(HO).$$

L'acide lactique se dissout dans l'acide azotique fumant

---

(¹) P. 329; 1849.

(²) L'acide lactique dont il est ici question est l'acide lactique de la fermentation $CH^3 - CH(HO) - CO(HO)$.

sans échauffement notable; l'addition de l'acide sulfurique ne sépare pas le produit formé; celui-ci ne se précipite pas non plus en versant dans l'eau la solution azotique.

L'acide lactique se dissout de même dans le mélange, fait suivant les proportions ordinairement employées pour déterminer de semblables réactions, des acides azotique et sulfurique concentrés; versé dans l'eau, ce mélange ne laisse pas non plus, ou rarement et en tout cas fort incomplétement, précipiter l'acide nitrolactique; ce produit est en effet quelque peu soluble dans l'eau et fort soluble dans les acides étendus.

J'ai mis à profit, pour isoler l'acide nitrolactique et le retirer du mélange azotosulfurique où il s'est formé, l'insolubilité des composés alcooliques et éthérés dans les solutions aqueuses, concentrées des sels des métaux alcalins; les seuls parmi ces sels susceptibles d'être employés dans le cas présent sont les sulfates et les phosphates; j'ai donné, à cause de leur solubilité plus grande, la préférence aux sulfates : c'est le sulfate bisodique que j'ai employé.

Après avoir dissous dans le mélange azotosulfurique l'acide lactique, j'y introduis du sulfate sodique hydraté, cristallisé en petites aiguilles, de manière à former une bouillie épaisse; une partie du sel se dissout dans le mélange acide et en abaisse notablement la température; l'acide nitrolactique se sépare bientôt au sein de cette masse semi-fluide sous forme de petites gouttelettes, qui viennent, en se rassemblant, former une couche huileuse surnageante.

On ne parvient à séparer ainsi qu'une partie seulement, une bonne moitié puis-je dire, de la quantité d'acide nitrolactique que l'on devrait obtenir; le reste demeure dissous dans le mélange acide. Pour l'en retirer, j'ai mis à profit la solubilité de ce corps dans l'éther ordinaire.

On verse dans l'eau toute la masse, et l'on agite le liquide avec une quantité suffisante d'éther; on décante la couche éthérée, et l'on chasse, autant que possible, l'éther

par une distillation au bain-marie dans de l'eau *tiède;* on abandonne pendant quelque temps le reste sous une cloche, en présence de l'acide sulfurique.

La purification de l'acide nitrolactique est longue, laborieuse, et nécessite quelque soin. Afin de le débarrasser autant que possible des acides sulfurique et azotique qu'il peut renfermer, je l'ai d'abord agité avec environ son volume d'eau; on lui enlève la plus grande partie de l'eau qu'il a absorbée pendant le lavage, à l'aide du sulfate de sodium, préalablement déshydraté.

A la suite de ce traitement, il reste encore aqueux et a de plus dissous une certaine quantité de sulfate sodique hydraté. Je l'ai alors dissous dans l'éther anhydre. Cette solution filtrée a été, après le départ de l'éther par évaporation spontanée, abandonnée dans le vide, sous une cloche, sur de l'acide sulfurique. La dessiccation était complète après quelques semaines.

L'acide nitrolactique constitue un liquide incolore, ou légèrement jaunâtre, épais et visqueux, d'une saveur fortement acide, exhalant une légère odeur nitrique.

Sa densité à $+12^{\circ},8$ est égale à 1,35.

Il est faiblement soluble dans l'eau, au fond de laquelle il tombe; il la dissout au contraire assez notablement en augmentant de volume; saturé d'eau à $+15$ degrés, sa densité n'est plus que 1,2.

Il est fort soluble dans l'alcool, dans l'éther ordinaire, de même que dans les liqueurs acides, dans l'eau mélangée d'acide azotique, sulfurique, etc.

Il s'altère à la longue; dès la température ordinaire, il prend une coloration *verte* et dégage des vapeurs nitreuses. Chauffé, il se décompose sans explosion, en dégageant également des vapeurs nitreuses.

Ce corps présente les propriétés ordinaires des éthers nitriques : il brûle assez vivement, avec une flamme d'un blanc jaunâtre; il réduit le sulfhydrate ammonique avec

mise en liberté de soufre; les alcalis caustiques le transforment en lactates, etc.

L'acide nitrolactique a conservé d'une manière très-marquée les caractères acides de l'acide lactique : il rougit intensément le bleu de tournesol, et fait effervescence avec les carbonates, etc.

J'ai préparé divers nitrolactates, notamment ceux de sodium et d'ammonium, mais je n'ai pu les obtenir dans un état de pureté suffisant pour les soumettre à l'analyse. Ces sels se dessèchent dans le vide, sous forme de masse poisseuse, en se décomposant. De leur solution aqueuse, récemment préparée, l'acide nitrolactique est précipité intact par l'acide chlorhydrique.

L'analyse de ce corps m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},7127$ ont fourni $66^{cc},9$ de gaz azote à $12^{o},5$, sous la pression de 754 millimètres.

II. $0^{gr},4696$ ont fourni $41^{cc},4$ d'azote, sous la pression de 747 millimètres.

III. $0^{gr},2207$ de substance ont donné $0^{gr},2146$ d'anhydride carbonique et $0^{cc},0694$ d'eau.

| $C^6H^5AzO^5$ | Calculé. | Trouvé. I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| $C^3 =$ 36...... | 26,66 | » | » | 26,28 |
| $H^5 =$ 5...... | 3,70 | » | » | 3,50 |
| $Az =$ 14...... | 10,37 | 11,00 | 10,57 | » |
| $O^5 =$ 80...... | » | » | » | » |
| 135 | | | | |

Le sulfate de sodium anhydre ne parvient pas, quelque prolongé que soit son contact, à dessécher complétement l'acide nitrolactique. Voici les résultats d'une combustion de l'acide ainsi préparé.

$0^{gr},3565$ de substance ont fourni $0^{gr},3096$ d'anhydride carbonique et $0^{cc},1684$ d'eau.

Ce qui correspond à 23,48 pour 100 de carbone et 5,24 pour 100 d'hydrogène.

La densité de cet acide était à + 15 degrés égale à 1,291.

L'emploi du chlorure de calcium anhydre n'est pas non plus avantageux; une combustion de l'acide ainsi déshydraté m'a donné de mauvais résultats.

*Nitrolactate d'éthyle.*

$$(C^3H^4O)(C^2H^5O)(AzO^3)$$

ou

$$CH^3 - CH(AzO^3) - CO(C^2H^5O).$$

La préparation de ce produit est facile.

L'éther lactique [1] $(C^3H^4O)(C^2H^5O)HO$ se dissout sans s'échauffer bien fort dans l'acide azotique fumant; versée dans l'eau froide, la liqueur ne laisse rien précipiter; en ajoutant au contraire de l'acide sulfurique à l'acide azotique, l'éther nitrolactique se sépare de suite sous forme d'une couche huileuse surnageante.

Cette réaction est fort nette et se passe assez rapidement pour pouvoir être commodément réalisée dans une leçon.

Pour obtenir cet éther, il est préférable d'employer le mélange tout formé des acides sulfurique et azotique; on y introduit petit à petit le lactate d'éthyle, en ayant soin d'agiter et de refroidir, en maintenant dans l'eau froide la fiole ou le tube dans lequel se fait l'opération; l'éther nitrolactique vient immédiatement surnager. Le rendement de l'opération est à peu de chose près le rendement théorique.

La purification du produit est simple : lavage à l'aide

---

[1] L'éther lactique a été préparé d'après la méthode indiquée par MM. Wurtz et Friedel, en chauffant pendant quelques heures, vers 170 degrés, en tubes scellés, un mélange d'alcool anhydre et d'acide lactique. Le rendement est satisfaisant.

d'une solution de carbonate sodique et dessiccation sur du chlorure de calcium.

Le nitrolactate d'éthyle constitue un liquide incolore, limpide, mobile, d'une odeur éthérée, agréable, d'une saveur douceâtre et piquante.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Il est totalement neutre aux papiers réactifs. Sa densité à +13 degrés est égale à 1,1534; il bout fixe sous la pression ordinaire à 178 degrés, en subissant une fort légère décomposition qui le rend acide.

Ce produit ne s'altère pas ou très-faiblement par le temps à la température ordinaire; chauffé pendant quelque temps au-dessus de sa température d'ébullition, vers 190 degrés, il se décompose, sans cependant détoner; je n'ai pas réussi à prendre sa densité de vapeurs, à 185 degrés, dans la vapeur d'aniline.

Ce corps présente vis-à-vis des réactifs les propriétés ordinaires des éthers nitriques. Il brûle au contact d'un corps enflammé, intensément, avec une flamme brillante.

L'analyse de ce produit a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},3172$ ont fourni $0^{gr},4246$ d'anhydride carbonique, et $0^{gr},1712$ d'eau.

II. $0^{gr},04397$ ont fourni $0^{gr},226$ d'eau. Le carbone de cette analyse a été perdu.

| $C^5H^9AzO^5$. | | Calculé. | Trouvé. I. | Trouvé. II. |
|---|---|---|---|---|
| $C^5$ — | 60..... | 36,80 | 36,50 | » |
| $H^9$ — | 9..... | 5,52 | 5,99 | 5,48 |
| Az — | 14..... | 8,58 | | |
| $O^5$ — | 80..... | » | | |
| | 163 | | | |

En terminant ce qui a rapport aux dérivés nitrolactiques, je dois faire remarquer qu'un produit assez analogue,

extérieurement du moins, à l'acide nitrolactique a déjà été signalé depuis assez longtemps : c'est le produit désigné d'abord sous le nom d'acide *nitrobutyrique*, et plus tard sous ceux d'acide *nitrométacétonitrique* et *nitropropionique*.

Ce corps résulte, comme on le sait, de l'action de l'acide azotique sur la *butyrone*

$$C^3H^7 - CO - C^3H^7.$$

Signalé d'abord par M. Chancel [1], étudié plus tard par ce chimiste et par Laurent [2], récemment par M. C.-M. Kurtz [3] et par M. E. Schmidt [4], ce produit reste encore relativement peu connu, et sa composition plus ou moins indécise. Je manque aujourd'hui d'éléments suffisants pour décider si mon acide nitrolactique et l'acide nitropropionique sont identiques, simplement isomères ou différents de composition. J'incline cependant vers cette dernière supposition.

## *Dérivés glycolliques.*

### *Nitroglycollate d'éthyle.*

$$(C^2H^2O)(AzO^3)(C^2H^5O)$$

ou

$$(AzO^3)CH^2 - CO(C^2H^5O).$$

Ce produit a été obtenu à l'aide du glycollate d'éthyle [5]

$$(HO)CH^2 - CO(C^2H^5O),$$

de la même manière que le nitrolactate éthylique, auquel il est du reste complétement analogue.

---

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LII, p. 295; 1844.

[2] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIV, p. 331; 1847

[3] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 208; 1872.

[4] *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 597 (1872).

[5] Le glycollate d'éthyle a été obtenu de la même manière que le lactate, directement d'après la méthode de MM. Wurtz et Friedel.

Je ferai seulement remarquer que la réaction de l'éther glycollique sur l'acide azotique est plus énergique et accompagnée d'un dégagement de chaleur plus marqué que celle de l'éther lactique.

Le nitroglycollate d'éthyle constitue aussi un liquide incolore, limpide, mobile; son odeur est agréable et rappelle celle des fruits ; sa saveur est douce et piquante.

Il est insoluble dans l'eau au fond de laquelle il tombe ; soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité à + 15°,2 est égale à 1,2112.

Il bout sous la pression de 752 millimètres à 180-182 degrés, sans subir de décomposition bien sensible [1].

Chauffée au-dessus de son point d'ébullition, sa vapeur explosionne vivement.

Ses propriétés sont en somme celles de l'éther nitrolactique.

L'analyse de ce produit a donné les chiffres suivants :

I. $0^{gr},3006$ de ce produit, *non* distillé, ont fourni $0^{gr},3560$ d'anhydride carbonique et $0^{gr},1426$ d'eau.

II. $0^{gr},3463$ du même produit, après distillation, ont fourni $0^{gr},4124$ d'anhydride carbonique et $0^{gr},1524$ d'eau.

| $C^4H^7AzO^6$. | | Calculé. | Trouvé. I. | Trouvé. II. |
|---|---|---|---|---|
| $C^4$ — | 48 .... | 32,21 | 32,29 | 32,21 |
| $H^7$ — | 7..... | 4,69 | 5,27 | 4,88 |
| Az — | 14..... | | | |
| $O^6$ — | 80..... | | | |
| | 149 | | | |

(1) Le remplacement de (HO) par ($AzO^3$), pour produire un éther nitrique, élève quelque peu le point d'ébullition du composé alcoolique primitif; cette diminution dans la volatilité est d'autant plus marquée que le poids moléculaire de ce composé alcoolique est plus faible : c'est ainsi que je m'explique que le nitroglycollate d'éthyle est moins volatil que le nitrolactate, quoique les éthers glycollique et lactique le soient également.

Il est à remarquer que ce produit est isomère avec le nitro-acétate d'éthylène, dont les propriétés sont notablement différentes [1].

$$\begin{array}{l} CO - C^2H^5O \\ | \\ CH^2 - AzO^3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^2 - C^2H^3O^2 \\ | \\ CH^2 - AzO^3 \end{array}$$

N'ayant pas eu à ma disposition de l'acide glycollique libre en quantité suffisante, je n'ai pu préparer l'acide nitroglycollique lui-même

$$(AzO^3)CH^2 - CO(HO).$$

## *Dérivés maliques.*

*Nitromalate diéthylique.*

$$(C^4H^3O^2)(C^2H^5O)^2(AzO^3)$$

ou

$$(C^2H^5O)CO - CH^2 - CH(AzO^3) - CO(C^2H^5O).$$

Le malate diéthylique se dissout sans échauffement notable dans l'acide azotique fumant; versée dans l'eau, la liqueur ne laisse rien précipiter; par l'addition de l'acide sulfurique, au contraire, le nitromalate d'éthyle s'en sépare bientôt sous forme d'une huile surnageante.

Il est préférable de traiter le malate d'éthyle par le mélange déjà formé des acides sulfurique et azotique.

L'éther nitromalique est purifié de même que les précédents : lavage avec une solution de carbonate sodique, dessiccation à l'aide de chlorure de calcium.

Le nitromalate d'éthyle constitue un liquide incolore, épais, visqueux, d'une saveur piquante et amère, sans odeur sensible. Il ne se congèle pas encore par un froid de 10 degrés sous zéro. Sa densité à + 16 degrés est égale à

---

[1] *Voir* mon précédent travail *Sur les éthers nitriques des glycols.* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVII, 4e série, p. 243; 1872.)

1,2094. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ainsi que dans les acides étendus.

Il est moins volatil encore que l'éther malique; chauffé, il se décompose avec production de vapeurs nitreuses. Je n'ai pas examiné le produit résultant de cette décomposition.

Ce corps ne paraît pas subir d'altération avec le temps à la température ordinaire.

Chauffé à l'air, il brûle vivement au contact d'un corps enflammé.

L'analyse de ce produit a donné les résultats suivants :

$0^{gr},5596$ de substance ont fourni $0^{gr},5350$ d'anhydride carbonique et $0^{gr},1886$ d'eau.

| $C^8H^{13}AzO^7$. | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| $C^8$ | — 96.... | 40,85 | 40,57 |
| $H^{13}$ | — 13.... | 5,53 | 5,82 |
| Az | — 14.... | 5,95 | |
| $O^7$ | — 112.... | | |
| | 235 | | |

On sait avec quelle facilité l'acide sulfurique précipite à l'état solide l'acide nitrotartrique (¹) de sa dissolution dans l'acide azotique fumant où il s'est formé; il n'en est pas de même de l'acide nitromalique. Je n'ai pu, en effet, isoler celui-ci à l'état de liberté. L'acide malique se dissout aisément dans l'acide azotique fumant, en se transformant sans nul doute en acide nitromalique $(C^4H^3O^2)(HO)^2(AzO^3)$; mais, ni à l'aide de l'acide sulfurique, ni à l'aide du sulfate bisodique, comme cela a lieu pour l'acide nitrolactique, on ne parvient à séparer l'acide nitromalique formé à l'état de produit solide ou insoluble.

---

(¹) DESSAIGNES, Mémoire cité.

L'emploi de l'éther permettrait sans doute de retirer ce produit du mélange des acides où il se forme, après avoir étendu ce mélange d'eau.

### *Dérivés tartroniques.*

*Nitrotartronate d'éthyle.*

$$(C^3HO^2)(C^2H^5O)^2(AzO^3)$$

ou

$$(C^2H^5O)CO - CH(AzO^3) - CO(C^2H^5O).$$

Ce composé est le produit de la décomposition spontanée du nitrotartrate diéthylique

$$C^4H^2O^2(C^2H^5O)^2(AzO^3)^2,$$

et c'est en voulant préparer ce corps qu'il a été obtenu. Ce produit a été décrit, dans ma Notice préliminaire, citée plus haut, sous le nom de nitrotartrate d'éthyle. L'analyse me permet de rectifier aujourd'hui cette assertion.

Le tartrate diéthylique se dissout en s'échauffant faiblement dans l'acide azotique fumant; versée dans l'eau, cette solution ne laisse rien précipiter; contrairement à ce qui a lieu habituellement pour les produits de cette nature, il ne s'en sépare rien non plus par l'addition de l'acide sulfurique; aussi le tartrate diéthylique se dissout-il également dans le mélange tout formé des acides sulfurique et azotique.

Traitée par le sulfate sodique cristallisé, après avoir été étendue d'eau, ainsi qu'il a été dit à l'occasion de l'acide nitrolactique, cette solution azotosulfurique laisse séparer le produit sous forme de gouttelettes huileuses, épaisses, qui viennent se rassembler en une couche surnageante; celle-ci se concrète en cristaux après quelque temps.

Versée dans l'eau froide, cette même liqueur laisse précipiter une huile fort dense, insoluble. Cette huile est très-épaisse et coule mal; elle ne se filtre bien qu'à chaud; sa

densité à + 16 est égale à 1,2778. Par le froid, ou à la longue spontanément, et à la température ordinaire, cette huile se concrète et se prend en cristaux.

Ce produit solide n'est autre chose que le nitrotartronate d'éthyle, ainsi que l'analyse me l'a fait voir. On le purifie aisément en le faisant cristalliser soit dans l'alcool, soit dans l'éther ou même dans l'eau.

La formation du nitrotartronate d'éthyle, dans les conditions que je viens d'indiquer, est un fait fort naturel; on sait, en effet, la facilité avec laquelle l'acide nitrotartrique se transforme, dès la température ordinaire, en acide tartronique, ainsi que M. Dessaignes l'a constaté ([1]). Il n'y a rien d'étonnant à ce que son éther subisse une pareille décomposition au sein de la liqueur acide où il s'est formé, et qui le retient à l'état de dissolution.

Cristallisé dans l'eau, par refroidissement, le nitrotartronate diéthylique se présente sous forme d'aiguilles très-allongées, minces, cassantes, d'un blanc parfait. Cristallisé dans l'alcool ou l'éther, il forme des sortes de prismes.

Ce corps n'a ni saveur ni odeur. Il fond à 45-46 degrés. Chauffé, il se décompose avec dégagement de vapeurs nitreuses.

Il est fort peu soluble dans l'eau à froid; l'eau bouillante le dissout en assez notable quantité; sa solution limpide d'abord, louche et se trouble de suite en se refroidissant, pour laisser déposer plus tard le produit, sous forme de longues aiguilles. L'alcool et l'éther le dissolvent beaucoup mieux.

Ce corps présente les propriétés ordinaires des éthers alcooliques et des éthers nitriques.

Son analyse a fourni les nombres suivants :

I. $0^{gr},4552$ de cette substance ont fourni $0^{gr},6294$ d'anhydride carbonique et $0^{gr},2132$ d'eau.

---

([1]) Mémoire cité.

II. $0^{gr},4095$ de ce produit cristallisé dans l'eau, puis fondu, ont fourni $24^{cc},4$ d'azote, à la température de 13 degrés, et sous la pression de 744 millimètres.

III. $0^{gr},6071$ du même produit ont fourni $33^{cc},5$ d'azote à la température de $13^{\circ},2$, et sous la pression de 744 millimètres.

| $C^7H^{11}AzO^7$. | | Calculé pour 100. | Trouvé. I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|---|
| $C^7 =$ | 84... | 38,00 | 37,50 | » | » |
| $H^{11} =$ | 11... | 5,43 | 5,20 | » | » |
| $Az =$ | 14... | 6,33 | » | 6,87 | 6,35 |
| $O^7 =$ | 112... | | | | |
| | 221 | | | | |

Il n'est pas inutile de faire remarquer que le nitrotartrate d'éthyle correspond à la composition suivante :

| $C^8H^{12}Az^2O^{10}$. | | Calculé pour 100. |
|---|---|---|
| $C^8 =$ | 96................ | 32,43 |
| $H^{12} =$ | 12................ | 4,05 |
| $Az^2 =$ | 28................ | 9,45 |
| $O^{10} =$ | 160............... | |
| | 296 | |

## *Dérivés glycériques.*

### *Dinitroglycérate d'éthyle*

$$(C^3H^3O)(C^2H^5O)(AzO^3)^2.$$

J'ai fait connaître précédemment [1] l'éther éthylique de l'acide glycérique, produit qui s'obtient sans trop de difficultés, comme l'éther lactique, par la réaction directe de l'acide libre sur l'alcool, en vase clos, vers 170 ou 190 degrés.

Traité par l'acide azotique fumant, ou par le mélange

[1] *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. IV, p. 705; 1871.

azotosulfurique, le glycérate d'éthyle se comporte comme les produits précédemment cités, notamment le malate d'éthyle. Le produit a été purifié de la même manière.

Le dinitroglycérate d'éthyle est analogue à la dinitromonochlorhydrine [1]

$$(C^3H^5)(AzO^3)^2Cl.$$

C'est un liquide incolore, huileux, insoluble dans l'eau, au fond de laquelle il tombe, très-combustible, et brûlant avec une flamme très-brillante.

Je n'ai préparé ce corps qu'en fort petite quantité; le produit que j'ai eu à ma disposition n'était sans doute pas d'une pureté absolue, et renfermait peut-être encore un peu d'éther glycérique, ainsi que le font croire les résultats de l'analyse qui en a été faite.

$0^{gr},3656$ ont fourni $0^{gr},3944$ d'anhydride carbonique et $0,1376$ d'eau. Ce qui correspond à 29,42 p. 100 de carbone et 4,18 d'hydrogène; la théorie demande $C = 26,78$; $H = 3,57$. Le glycérate d'éthyle renferme 44,77 de carbone et 7,46 d'hydrogène.

Le nitroglycollate d'éthyle, l'acide nitrolactique et son éther éthylique, ainsi que les autres produits étudiés dans ce travail, sont des éthers nitriques de produits alcooliques, *primaires* ou *secondaires*, renfermant le résidu halogénique $AzO^3$ fixé sur un chaînon ou anneau carboné $> CH^2$ ou $> CH$.

J'ai constaté que des composés alcooliques *tertiaires* sont également susceptibles de donner des dérivés nitriques. J'ai soumis dans ce but à l'action de l'acide azotique le *diéthyloxalate d'éthyle*

$$HO(C^2H^5)^2C - CO(C^2H^5O).$$

---

[1] *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. III, p. 347; 1870.

La réaction est faible; ce corps se dissout, mais sans échauffement appréciable, dans l'acide azotique fumant; l'acide sulfurique précipite le produit de cette dissolution nitrique. Ce corps est analogue aux produits précédemment étudiés. L'emploi du sulfhydrate ammonique qu'il réduit avec précipitation de soufre constate que le produit primitif s'est certainement éthérifié au contact de l'acide nitrique. N'ayant pas fait l'analyse de ce corps, je n'en parlerai pas davantage.

Je ferai cependant remarquer que la réaction de l'acide azotique sur les groupements alcooliques

$$CH^2(HO), \quad CH(HO) \quad \text{et} \quad C(HO)$$

paraît d'autant plus énergique qu'ils sont plus hydrogénés. C'est une différence que la diversité des propriétés de l'hydrogène et du carbone permet de prévoir. Il ne serait pas sans intérêt d'examiner ces réactions au point de vue thermochimique.

Pour terminer, je dirai que je n'ai pas réussi à préparer ou plutôt à isoler l'acide nitrocitrique

$$(AzO^3)C^3H^4 - (COHO)^3.$$

L'acide citrique se dissout aisément dans l'acide azotique fumant; mais, pas plus que l'acide nitromalique, le produit n'est précipité à l'état solide par l'acide sulfurique.

Je regrette que le temps me manque aujourd'hui pour reprendre et compléter l'étude de quelques-uns des points de détail ou des réactions indiquées dans ce travail.

# MÉMOIRE SUR LA DOUBLE RÉFRACTION ELLIPTIQUE DU QUARTZ;

PAR M. MARCEL CROULLEBOIS [1].

---

Dans ce Mémoire, je me suis proposé de faire connaître deux choses :

1° La *démonstration directe* de l'existence des deux rayons elliptiques réciproques en lesquels se dédouble hors de l'axe du quartz, conformément à l'hypothèse d'Airy, le rayon incident naturel ou polarisé;

2° Les *lois* qui président à cette double réfraction elliptique, c'est-à-dire à la transmission des rayons à travers des assemblages de quartz diversement orientés ou de rotations contraires.

L'étude de cette classe de phénomènes est pleine de difficultés et de complications; aussi, avant de parvenir à une vue claire et nette des phénomènes, avant d'attribuer aux expériences le degré de précision que réclame une matière aussi délicate, j'ai été plus d'une fois arrêté. Si j'ai pu enfin découvrir ce que je pense être la vérité, je le dois aux conseils d'un éminent physicien, M. Fizeau. Dans les conversations dont il a bien voulu me gratifier, j'ai pu, en embrassant l'ensemble du sujet, m'élever à une conception exempte d'erreurs ou de contradictions.

Je rappellerai brièvement l'historique du sujet.

Le quartz parallèle à l'axe exerce sur la lumière polarisée des actions tout à fait distinctes de celles qui sont produites par le quartz perpendiculaire. Pour interpréter

---

(1) Ce Mémoire contient le complément de mes premières recherches sur cet important sujet, recherches qui ont fait l'objet d'un Rapport de M. Fizeau à l'Académie des Sciences.

les premiers effets, Fresnel posa en principe que tout rayon polarisé rectilignement, tombant normalement sur une lame parallèle à l'axe, se décomposait en deux autres rayons rectilignes, polarisés respectivement l'un dans le plan de la section principale (rayon ordinaire), l'autre dans un plan perpendiculaire (rayon extraordinaire). Ces deux rayons, ainsi polarisés à angle droit et ne pouvant interférer, conformément aux expériences de Fresnel et d'Arago, traversent la lame avec des vitesses différentes et se trouvent par conséquent à l'émergence avec des phases différentes : de là la production des couleurs pour l'œil armé d'un polariscope.

Pour expliquer les phénomènes présentés par le quartz perpendiculaire à l'axe, Fresnel admit que le rayon polarisé rectilignement, se propageant suivant l'axe optique, se dédoublait en deux rayons polarisés circulairement, d'intensité moitié, de gyrations contraires et de vitesses différentes.

Il ne se contenta pas de reproduire à l'aide de cette admirable synthèse les trois lois de Biot, il démontra directement l'existence des deux rayons circulaires au moyen de l'appareil bien connu sous le nom de *triprisme*.

Il était naturel de se demander quelle transition était ménagée entre ces deux phénomènes extrêmes, la polarisation doublement circulaire suivant l'axe et la polarisation rectiligne perpendiculairement à l'axe. M. Airy reconnut le premier que le passage s'effectuait par le dédoublement du rayon primitif en deux rayons elliptiques ainsi constitués : les ellipses caractéristiques sont semblables et ont leurs grands axes rectangulaires.

A l'aide de cette hypothèse ingénieuse, en admettant simplement que les deux éléments caractéristiques des deux rayons réciproques (la différence des vitesses et le rapport des axes) varient d'une manière continue entre les valeurs limites qu'ils prennent aux deux cas extrêmes, M. Airy

expliqua tous les phénomènes présentés par le quartz dans la lumière convergente diversement polarisée (*anneaux sans croix, courbes quadratiques, spirales d'Airy, etc.*), apporta dans cette interprétation une sagacité extrême et montra nettement que, dans ses idées théoriques, les expériences étaient reproduites d'une manière générale.

Pour compléter le beau travail de M. Airy, il était indispensable, d'une part, d'isoler les deux rayons elliptiques précédemment définis, comme Fresnel avait isolé les deux rayons circulaires, et, d'autre part, d'étudier les lois de cette double réfraction spéciale, comme Huyghens avait étudié la double réfraction ordinaire dans les cristaux uniaxes non rotateurs.

Ce sujet a donné lieu à beaucoup de recherches ; les plus remarquables sont celles de M. Jamin, qui a déterminé avec une grande précision, pour les petites incidences, les différences de vitesse des deux rayons et le rapport des axes des ellipses caractéristiques.

Avant de m'engager dans la voie de l'expérience, je crois nécessaire de procéder à une étude mathématique de ces vibrations elliptiques réciproques et contrairement polarisées. L'exposition des propriétés et de la constitution de ces rayons est due originellement à M. Airy ; depuis cette époque (1829), elle a été remaniée avantageusement par des auteurs habiles et illustres, tels que MM. Stokes et Billet.

## § I. — Étude mathématique des vibrations elliptiques d'Airy.

Lorsque M. Airy, poursuivant les conséquences de son hypothèse, expliquait avec une admirable sagacité les phénomènes remarquables présentés par le quartz dans la lumière convergente diversement polarisée, il étudiait les effets d'interférence produits par des groupes complexes

de rayons elliptiques qui n'avaient jamais été isolés ni analysés; et, à ce point de vue, il est certain qu'il a égalé notre Fresnel par la pénétration de son esprit et la puissance de son intuition.

Dans les recherches qui font l'objet de ce Mémoire, j'ai eu l'intention d'isoler et de rendre pour ainsi dire palpables les rayons elliptiques dont M. Airy avait admis l'existence. Il en est résulté pour conséquences une vérification directe de la célèbre hypothèse et l'établissement des lois de la double réfraction particulière au quartz.

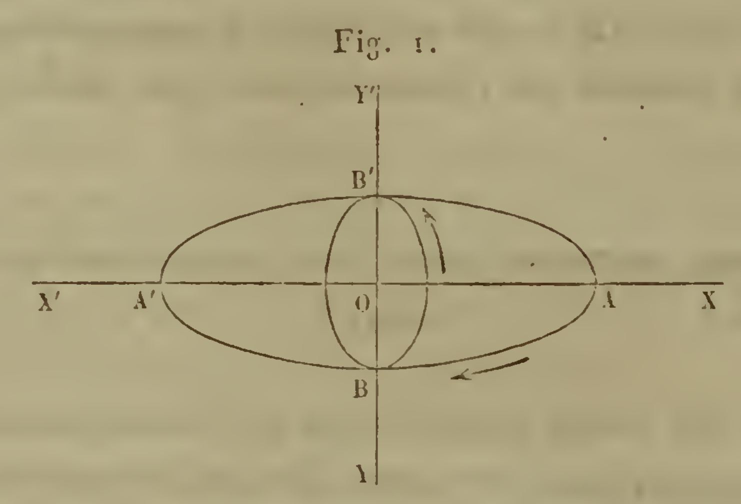
Parmi les moyens nombreux de produire la polarisation elliptique, le plus remarquable est sans contredit celui qui se fonde sur les propriétés biréfringentes du quartz. Là, en effet, par un dédoublement analogue à celui réalisé en double réfraction ordinaire, on doit obtenir *d'un seul coup*, au lieu de deux rayons polarisés rectilignement, deux rayons polarisés elliptiquement.

Sur quelle équivalence repose ce curieux dédoublement? C'est ce qu'il s'agit d'abord d'établir.

On y arrive rapidement au moyen de la synthèse suivante, due à M. Billet [1] :

Supposons d'abord le rayon polarisé dans l'un des deux azimuts principaux du cristal, la section principale par

Fig. 1.




exemple. Le quartz étant supposé dextrogyre, soient XX',

[1] *Traité d'Optique physique.*

YY′ deux axes coordonnés rectangulaires, l'un parallèle, l'autre perpendiculaire à la vibration.

La vibration donnée, ayant pour amplitude 1, sera

$$x = \cos\xi.$$

Décomposons-la dans son plan, *sans changement de nœuds,* en deux autres dont les amplitudes sont respectivement

$$\frac{1}{1+k^2} \quad \text{et} \quad \frac{k^2}{1+k^2}.$$

Alors ces vibrations composantes seront

$$x_1 = \frac{1}{1+k^2}\cos\xi,$$

$$x_2 = \frac{k^2}{1+k^2}\cos\xi.$$

Actuellement introduisons deux vibrations égales et contraires dirigées suivant YY′. Pour satisfaire à l'hypothèse d'Airy (hypothèse qui exige la similitude), il faut leur donner une amplitude égale et de signe contraire, de valeur absolue $\frac{k}{1+k^2}$, et en outre la même anomalie $\frac{\pi}{2}$; elles seront donc

$$y_1 = \frac{k}{1+k^2}\cos\left(\xi - \frac{\pi}{2}\right),$$

$$y_2 = -\frac{k}{1+k^2}\cos\left(\xi - \frac{\pi}{2}\right).$$

En définitive, le système des deux rayons polarisés elliptiquement, compris *virtuellement* dans le rayon primitif, se représente par les deux groupes d'équations suivantes :

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} x_1 &= \frac{1}{1+k^2}\cos\xi, \\ y_1 &= \frac{k}{1+k^2}\sin\xi; \end{aligned} \right.$$

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} x_2 &= \frac{k^2}{1+k^2}\cos\xi, \\ y_2 &= -\frac{k}{1+k^2}\sin\xi. \end{aligned} \right.$$

On reconnaît facilement que les ellipses représentées par ces équations sont semblables et placées à 90 degrés l'une de l'autre et que leur rapport de similitude est $k$. Sur ces deux ellipses le mouvement gyratoire n'a pas lieu dans le même sens : dans la première, il est *dextrorsum;* dans la seconde il est *sinistrorsum,* ainsi que l'indiquent les flèches. La figure précédente montre la disposition relative des deux ellipses composantes.

Le dédoublement analytique que je viens d'esquisser est indéterminé. En effet, les deux rayons polarisés elliptiquement, issus du rayon primitif polarisé rectilignement, dépendent essentiellement de la valeur attribuée au rapport de similitude $k$.

Si $k = 1$, on obtient les deux rayons circulaires égaux, de gyration contraire, qui équivalent au rectiligne.

Si $k = 0$, l'un des rayons elliptiques, le *sinistrorsum,* s'évanouit, et l'autre se réduit à un rayon rectiligne qui n'est autre que le rayon primitif, n'ayant subi ainsi aucune transformation.

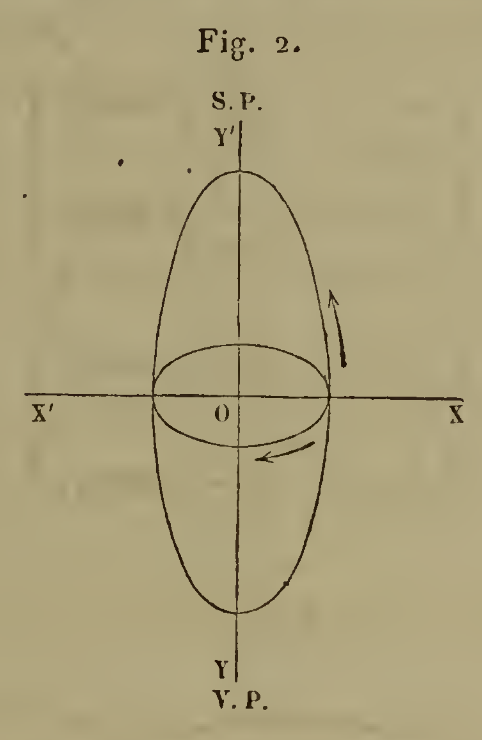
Si $k$ a une valeur comprise entre 0 et 1, on a les deux elliptiques réciproques d'Airy avec tous les degrés d'ellipticité.

On peut se demander pourquoi la grande ellipse est *dextrorsum.* Cela tient à ce que le rayon qu'elle caractérise devient, à la limite, le rayon rectiligne ordinaire qui marche avec la plus grande vitesse dans le quartz (cristal positif). Elle doit donc dériver du circulaire *dextrorsum* qui se propage le plus vite dans le quartz dextrogyre.

Maintenant, si la vibration passe dans la section principale, la disposition et la gyration des ellipses changent.

La grande devient *sinistrorsum*, la petite possède la gyration *dextrorsum*. Il y a une raison analogue à la précédente : la grande ellipse devient à la limite le rectiligne extraordinaire, qui dans le quartz est retardé; elle doit par suite dériver du circulaire *sinistrorsum* qui, suivant l'axe dans le quartz droit, adopte la moindre vitesse.

Fig. 2.




Veut-on avoir les équations de ces deux nouveaux elliptiques, il suffira évidemment de changer partout $x$ en $y$ et inversement :

$$(1')\quad \left\{ \begin{aligned} y_1 &= \frac{1}{1+k^2}\cos\xi, \\ x_1 &= \frac{k}{1+k^2}\sin\xi; \end{aligned} \right.$$

$$(2')\quad \left\{ \begin{aligned} y_2 &= \frac{k^2}{1+k^2}\cos\xi, \\ x_2 &= -\frac{k}{1+k^2}\sin\xi. \end{aligned} \right.$$

Dans le quartz lévogyre, la correspondance précédente entre les rayons circulaires et elliptiques est intervertie dans toute son étendue, et pour obtenir les équations des

rayons elliptiques dans des circonstances respectivement identiques à celles où nous nous sommes placé tout à l'heure, il faudra changer partout $k$ en $-k$ dans les groupes (1) et (2), (1′) et (2′), ce qui donnera :

1° Dans le cas où la vibration originelle est normale à la section principale,

$$(3)\qquad \begin{cases} x_1 = \dfrac{1}{1+k^2}\cos\xi, \\ y_1 = -\dfrac{k}{1+k^2}\sin\xi; \end{cases}$$

$$(4)\qquad \begin{cases} x_2 = \dfrac{k^2}{1+k^2}\cos\xi, \\ y_2 = \dfrac{k}{1+k^2}\sin\xi; \end{cases}$$

Fig. 3.

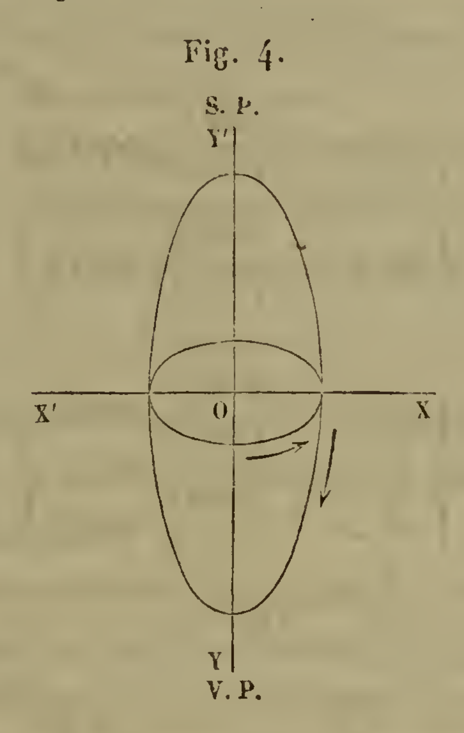
2° Dans le cas où la vibration originelle est couchée dans la section principale,

$$(3')\qquad \begin{cases} y_1 = \dfrac{1}{1+k^2}\cos\xi, \\ x_1 = -\dfrac{k}{1+k^2}\sin\xi; \end{cases}$$

$$(4')\qquad \begin{cases} y_2 = \dfrac{k^2}{1+k^2}\cos\xi, \\ x_2 = \dfrac{k}{1+k^2}\sin\xi. \end{cases}$$

Les deux cas précédents conduisent au cas général, où le plan de polarisation du rectiligne primitif ne coïncide avec aucun des azimuts principaux. Il est à remarquer que ce cas se réalise quand, pour produire les anneaux du quartz, on lance au travers d'une plaque normale à l'axe un cône plein de rayons incidents.

Fig. 4.




Soit ω l'angle du plan de polarisation avec la section principale, on pourra décomposer la vibration primitive d'amplitude 1 en deux autres, l'une,

$$\cos\omega,$$

normale à la section principale; l'autre,

$$\sin\omega,$$

contenue par elle.

La première donnera, dans un quartz dextrogyre, les deux rayons elliptiques suivants :

$$(5)\qquad \left\{\begin{aligned} x_1 &= \frac{\cos\omega}{1+k^2}\cos\xi, \\ y_1 &= \frac{k\cos\omega}{1+k^2}\sin\xi; \end{aligned}\right.$$

$$(6)\quad \left\{ \begin{aligned} x_2 &= \frac{k^2 \cos\omega}{1+k^2}\cos\xi, \\ y_2 &= -\frac{k\cos\omega}{1+k^2}\sin\xi. \end{aligned} \right.$$

La seconde vibration $\sin\omega$ engendrera deux autres elliptiques :

$$(7)\quad \left\{ \begin{aligned} y'_1 &= \frac{\sin\omega}{1+k^2}\cos\xi, \\ x'_1 &= \frac{k\sin\omega}{1+k^2}\sin\xi; \end{aligned} \right.$$

$$(8)\quad \left\{ \begin{aligned} y'_2 &= \frac{k^2\sin\omega}{1+k^2}\cos\xi, \\ x'_2 &= -\frac{k\sin\omega}{1+k^2}\sin\xi. \end{aligned} \right.$$

Fig. 5.

Dans l'intérêt de la clarté, j'ai donné la représentation graphique de ces quatre rayons elliptiques équivalant au rectiligne primitif.

XX′ et YY′ sont les azimuts principaux du cristal,

OV la vibration originelle d'amplitude 1, $\omega$ l'angle que j'ai défini tout à l'heure. Cette vibration se décompose en $OH = \cos\omega$ et $OI = \sin\omega$; OH donne naissance aux deux ellipses

$$AA'BB' \quad \text{et} \quad aa'BB,$$

la première *dextrorsum* et la seconde *sinistrorsum*.

De son côté OI engendre deux ellipses de gyration contraire : la grande est *sinistrorsum*.

Dans un quartz lévogyre, tout serait interverti; les équations des quatre elliptiques se déduiraient de celles des groupes (5), (6), (7) et (8), en changeant partout

$$k \text{ en } -k.$$

Telle est la forme analytique complexe sous laquelle M. Airy présente le développement de son hypothèse dans ses premiers Mémoires.

Il y trouvait assurément une grande ressource pour atteindre des formules simples susceptibles d'une confrontation expérimentale; mais, pour le but que je me proposais, il fallait de toute nécessité opérer des simplifications, réduire à deux seulement ces quatre mouvements elliptiques. Cette réduction est possible, et voici de quelle manière :

Composons tour à tour toutes les vibrations parallèles aux deux axes, appartenant aux ellipses de même gyration; nous aurons d'abord, eu égard aux ellipses *dextrorsum*,

$$\begin{aligned} X = x_1 + x'_2 &= \frac{\cos\omega}{1+k^2}\cos\xi - \frac{k\sin\omega}{1+k^2}\cos\left(\xi - \frac{\pi}{2}\right) \\ &= A\cos(\xi - \varphi). \end{aligned}$$

Or, d'après les formules de Fresnel, qui donnent la phase et l'amplitude en fonction des phases et des anomalies des constituants, on aura

$$A = \frac{\sqrt{\cos^2\omega + k^2\sin^2\omega}}{1+k^2}$$

et

$$\tan\varphi = -k\tan\omega.$$

De même

$$Y = y_1 + y'_2 = \frac{k \cos\omega}{1+k^2} \cos\left(\xi - \frac{\pi}{2}\right) + \frac{k^2 \sin\omega}{1+k^2} \cos\xi$$
$$= B \cos(\xi - \varphi'),$$

en posant

$$B = \frac{k\sqrt{\cos^2\omega + k^2 \sin^2\omega}}{1+k^2}$$

et

$$\text{tang}\,\varphi' = \frac{1}{k\,\text{tang}\,\omega}.$$

J'ai ainsi ramené les deux mouvements elliptiques (5) et (8) à un seul mouvement de nature elliptique et défini par les équations

$$X = A \cos(\xi - \varphi),$$
$$Y = B \cos(\xi - \varphi').$$

On n'introduira aucune modification dans l'orientation de l'ellipse en diminuant les deux phases de la même quantité $\varphi$, car cela revient à changer l'origine du temps; on aura donc plus simplement

$$X = A \cos\xi,$$
$$Y = B \cos[\xi - (\varphi' - \varphi)].$$

Calculons $\varphi' - \varphi$ par la formule

$$\text{tang}(\varphi' - \varphi) = \frac{\text{tang}\,\varphi' - \text{tang}\,\varphi}{1 + \text{tang}\,\varphi.\text{tang}\,\varphi'} = +\infty,$$

d'où

$$\varphi' - \varphi = \frac{\pi}{2};$$

donc

$$(9)\qquad \left\{ \begin{aligned} X &= \frac{\sqrt{\cos^2\omega + k^2 \sin^2\omega}}{1+k^2} \cos\xi, \\ Y &= \frac{k\sqrt{\cos^2\omega + k^2 \sin^2\omega}}{1+k^2} \sin\xi; \end{aligned} \right.$$

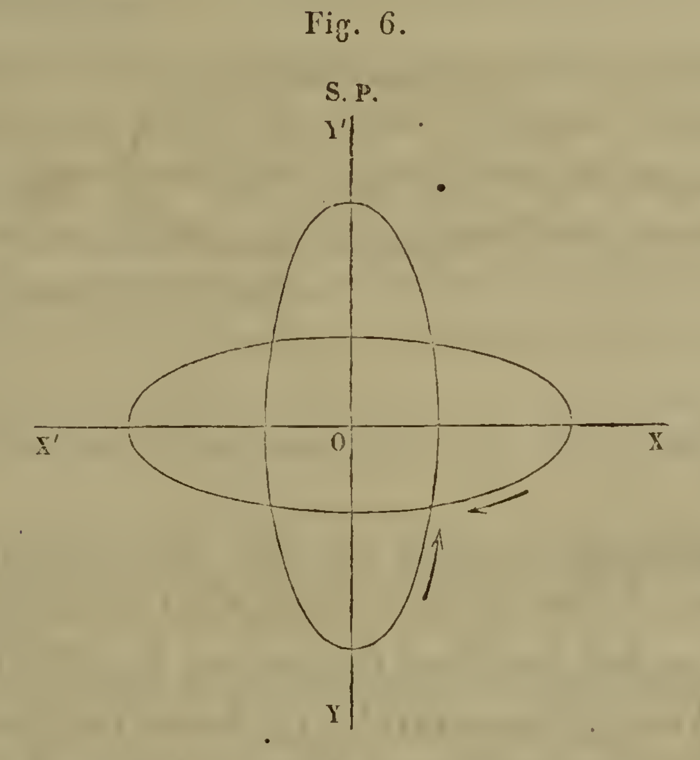
L'ellipse résultante est *dextrorsum*; son grand axe est perpendiculaire à la section principale; le rapport des longueurs des axes est $k$.

Maintenant si j'opère sur les ellipses *sinistrorsum* comme j'ai opéré plus haut sur les ellipses *dextrorsum*, il vient

$$(10) \qquad \left\{ \begin{aligned} X_1 &= \frac{k\sqrt{\sin^2\omega + k^2\cos^2\omega}}{1+k^2}\cos\xi, \\ Y_1 &= -\frac{\sqrt{\sin^2\omega + k^2\cos^2\omega}}{1+k^2}\sin\xi. \end{aligned} \right.$$

L'ellipse résultante est elle-même *sinistrorsum*, comme les ellipses composantes; son grand axe est contenu dans la section principale et le rapport des longueurs des axes a la même valeur $k$.

Fig. 6.

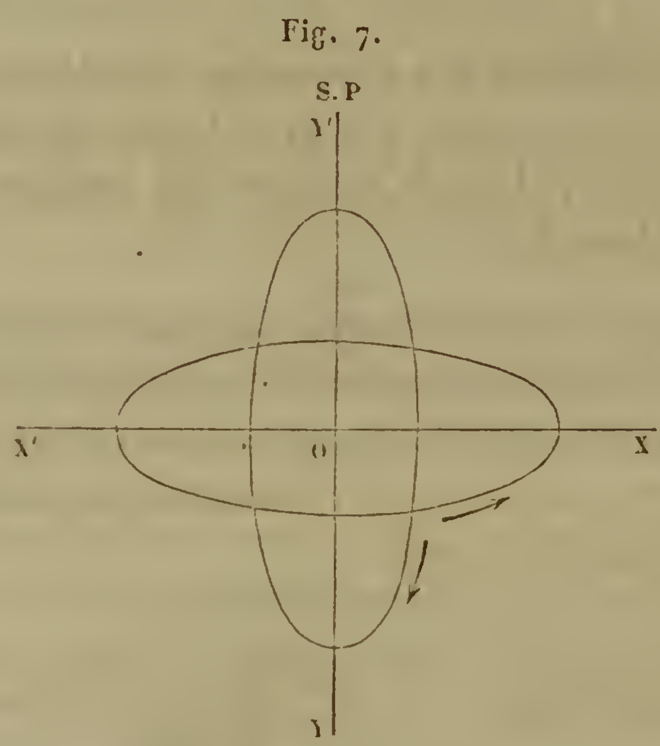



Si $\omega = 45$ degrés, les deux ellipses deviennent égales et possèdent la disposition croisée indiquée par la figure précédente.

Si le quartz est lévogyre, dans les mêmes circonstances la gyration des ellipses orientées de la même manière sera intervertie.

Enfin qu'arrivera-t-il lorsque le rayon incident sera formé de lumière naturelle? La réponse est bien simple. Dans un rayon naturel, la vibration est tournante; pendant une révolution complète ou, ce qui revient au même, pendant la durée de la grande période, chaque vibration élémentaire vaudra deux elliptiques de gyration contraire, et, comme il y aura autant d'elliptiques d'une espèce que de l'autre, l'action du quartz engendrera deux elliptiques résultants, orientés comme ceux qui auraient été produits avec une lumière polarisée rectilignement dans l'azimut 45 degrés.

Fig. 7.




De l'analyse qui précède on tire *ces conclusions très-importantes,* si l'on adopte, comme je l'ai fait dès le début de ce paragraphe, les idées émises par M. Billet (¹) :

« Quand un rayon naturel ou polarisé traverse le quartz dans une direction oblique à l'axe optique, il se dédouble en deux rayons elliptiques réciproques, dont les grands axes sont compris dans les azimuts principaux du cristal.

» Si le quartz est dextrogyre, l'ellipse dont le grand

(¹) *Traité d'Optique physique*, p. 404 et suivantes.

axe est normal à la section principale est *dextrorsum* et se propage avec la plus grande vitesse, puisqu'elle dérive du circulaire *dextrorsum* et aboutit au rayon rectiligne ordinaire.

» Au contraire, si le quartz est lévogyre, l'ellipse dont le grand axe est normal à la section principale est *sinistrorsum;* mais le rayon correspondant adopte aussi la plus grande vitesse. »

C'est cet ensemble de conséquences qu'il faut doter de vérifications directes. Pour atteindre ce but, il est indispensable d'isoler les rayons elliptiques afin de pouvoir étudier séparément leur constitution.

Le moyen qui se présente alors à l'esprit consiste à recourir à l'emploi de biprismes, analogues au bicirculaire de Fresnel et intermédiaires entre ce dernier et le birectiligne de Wollaston.

Cette idée avait été énoncée déjà par les physiciens qui ont inventé ou écrit sur cette matière délicate, par M. Airy et par M. Billet; mais personne jusqu'à ce jour n'avait fourni un aperçu de la construction particulière de ces biréfringents elliptiques.

## § II. — Description des appareils et expériences.

J'ai successivement employé trois biprismes construits différemment :

Le premier, dont la description a déjà paru dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* offre la vérification complète de l'hypothèse d'Airy;

Le deuxième, également décrit dans les *Comptes rendus* et dans le Rapport de M. Fizeau, présente à l'observateur un phénomène singulier, conséquence de la théorie qui n'avait pas reçu d'explication avant moi;

Le troisième enfin, construit d'après les indications de

M. Fizeau, est démonstratif par excellence et montre la légitimité de ces remaniements de vibrations que M. Airy nous a appris à pratiquer avec élégance.

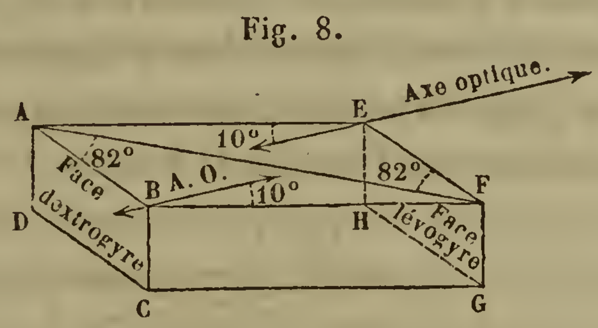
*Mon premier biprisme biréfringent elliptique.*

Il a la forme d'un parallélépipède composé de deux prismes de quartz de rotations contraires, de même angle réfringent, accolés l'un à l'autre par leurs faces hypoténuses. Les faces terminales du parallélépipède sont inclinées d'un même angle sur l'axe optique, et les deux moitiés de l'appareil sont orientées de telle sorte que leurs sections principales soient rectangulaires. J'ai donné à l'inclinaison des faces terminales la valeur commune de 80 degrés pour faire que, toutes choses égales d'ailleurs, le dédoublement des deux rayons réciproques soit plus grand, en même temps que leur ellipticité caractéristique soit encore reconnaissable. Enfin j'ai assigné la valeur de 82 degrés à l'angle réfringent. Il n'y a pas d'inconvénient à prendre des prismes aussi obtus, parce que ces derniers sont réunis par l'intermédiaire d'une couche extrêmement mince de baume de Canada, dont l'indice de réfraction, quand la substance est bien pure, est supérieur seulement d'une petite quantité aux deux indices du quartz sous l'inclinaison désignée. Je reviendrai tout à l'heure sur ce point.

Soit ABCDEFGH le parallélépipède précédemment décrit (*fig.* 1). La surface de séparation étant verticale, l'axe optique est horizontal dans le prisme antérieur dextrogyre et est incliné de 80 degrés sur la face terminale ABCD. Dans le prisme postérieur lévogyre, il fait un angle de 10 degrés avec l'horizon, et par suite un angle complémentaire de 80 degrés avec la face EFGH. Cela posé, vient-on à supposer qu'un rayon naturel tombe normalement sur la face ABCD, deux rayons elliptiques prennent *spontanément* naissance : l'un *dextrorsum* a son

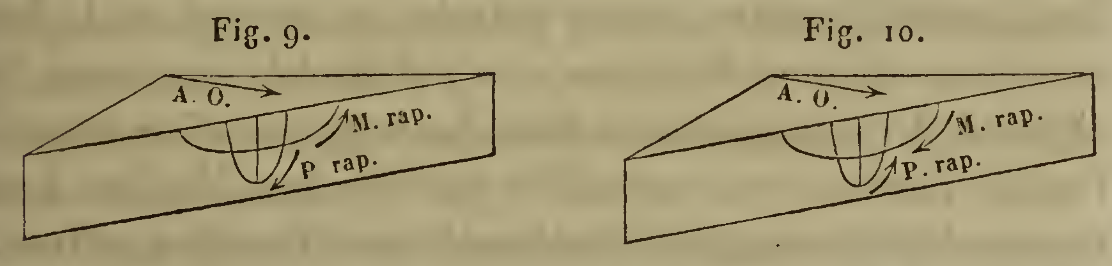
grand axe vertical, le second *sinistrorsum* a le sien horizontal. Le premier joue le rôle du rayon ordinaire doué de la plus grande vitesse; l'autre celui du rayon extraordinaire retardé.

Fig. 8.




Ces deux rayons ainsi contrairement polarisés cheminent à travers le premier quartz en suivant sensiblement la même route et atteignent la surface de séparation des deux prismes. A leur entrée dans le second prisme, ils sont éloignés par la réfraction, le *dextrorsum* à droite et le *sinistrorsum* à gauche de la direction primitive; enfin, à leur sortie de l'appareil, le dédoublement s'améliore encore et se traduit par un angle de duplication $\Delta$ que je calculerai plus loin. Le point fondamental est de faire voir comment la transmission intégrale des rayons peut se produire. Il faut remarquer que les mouvements vibratoires doivent satisfaire à une condition essentielle : ils doivent être identiques à ceux qui résulteraient du dédoublement d'un rayon naturel tombant sur le second prisme. Or, dans un quartz lévogyre, l'ellipse *sinistrorsum* a son grand axe normal à la section principale et l'ellipse *dextrorsum* a le sien contenu dans la section principale. Les figures suivantes (9 et 10) montrent cette opposition dans le sens

Fig. 9. Fig. 10.




des mouvements vibratoires elliptiques quand les sections principales des deux prismes coïncident.

Dans ces conditions, on ne peut espérer la propagation totale.

Mais si l'on fait tourner de 90 degrés la section principale du quartz gauche de manière à la croiser rectilignement avec l'autre, l'opposition a disparu (*fig.* 11), et l'on peut voir (*fig.* 12) que, dans ces groupes d'ellipses opposées, l'un est comme l'image de l'autre.

Fig. 11.

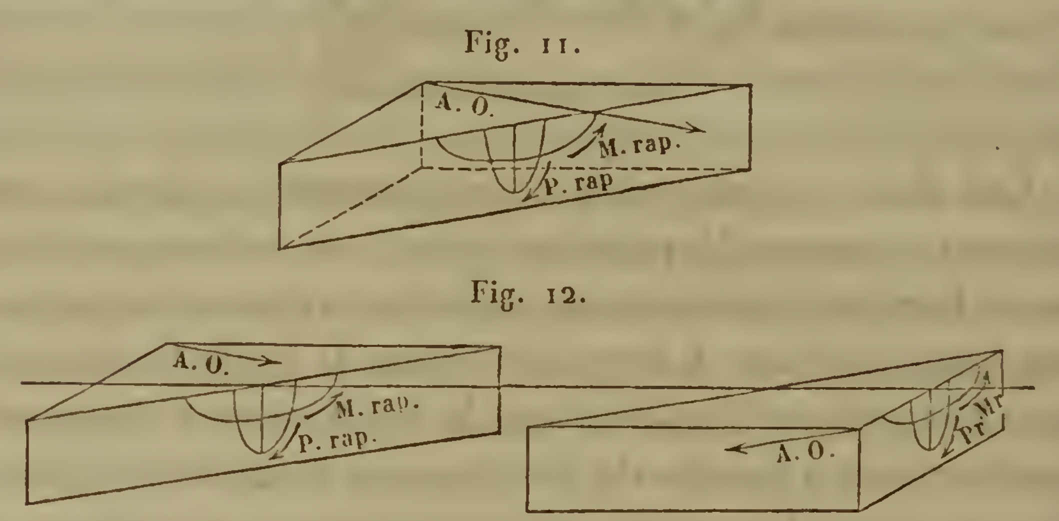



Fig. 12.

Dans le second quartz le *dextrorsum* joue le rôle de rayon extraordinaire et, doué de moindre vitesse, se rapproche de la normale.

On comprend maintenant pourquoi la disposition indiquée par la figure précédente a été celle que j'ai choisie pour mon biprisme.

Par plusieurs dispositifs, on peut rendre évidente la double réfraction elliptique du quartz.

On peut opérer par projection; dans ce cas le trait solaire, transmis ou non à travers un premier Nicol polariseur et rétréci par un diaphragme circulaire de 3 à 4 millimètres de diamètre, arrive polarisé ou naturel sur la face antérieure de mon biprisme et s'y dédouble comme on l'a déjà dit. A l'émergence les deux faisceaux, à peine dégagés l'un de l'autre, sont recueillis par une lentille d'un long foyer qui les jette sur un Nicol analyseur. Derrière le Nicol, en plaçant un écran au foyer conjugué du diaphragme, on obtient deux petites taches rondes tangentes l'une à

l'autre; on les sépare en diminuant l'ouverture du diaphragme; on les superpose partiellement en augmentant cette ouverture. Si on veut les agrandir, on place au delà de ces taches, prises comme objet, une lentille à court foyer qui en donne, sur un écran placé au nouveau foyer conjugué, des images réelles et agrandies dans un rapport variable.

On peut aussi viser directement à travers le biréfringent un objet éloigné, tel que la flèche d'un édifice élevé, ou bien le diaphragme illuminé par le trait solaire.

Mais la disposition la plus précise consiste à employer une lunette à long foyer, dont l'objectif et la loupe remplacent avantageusement les lentilles de la projection.

Quelle que soit la forme de l'expérience, il faut avoir soin de se placer dans des conditions physiques bien définies; il faut toujours opérer sur un faisceau cylindrique de lumière parallèle et se propageant rigoureusement suivant l'axe du biprisme; et, pour satisfaire à cette condition, on couvre par des diaphragmes les deux faces terminales de chaque prisme. Cette restriction est ici absolument indispensable. Sans doute, avec le bicirculaire de Fresnel ou le birectiligne de Wollaston, ces précautions sévères sont superflues, parce que, le long de l'axe et perpendiculairement à l'axe, le retard des rayons étant minimum dans le premier cas et maximum dans le second, les phénomènes ont de la stabilité; mais, avec les bi-elliptiques, la moindre variation d'inclinaison sur l'axe se traduit par des phénomènes perturbateurs.

Il est temps maintenant de produire les vérifications signalées, qui porteront :

1° Sur la nature propre des mouvements vibratoires dans chaque rayon;

2° Sur la variation alternative d'intensité de chaque rayon quand on change l'azimut du plan de polarisation;

3° Sur le sens du mouvement vibratoire dans chacune des ellipses caractéristiques;

4° Sur la valeur du rapport des axes, la même pour les deux rayons sous les mêmes incidences, ce qui établit la similitude.

Supposons d'abord que le plan de polarisation du rayon incident soit incliné de 45 degrés sur la section principale du premier prisme; dans ce cas les deux faisceaux ont la même intensité, et, si l'on fait tourner le second Nicol, on verra varier l'éclat des taches qui, sans jamais s'éteindre, passeront alternativement par un maximum et par un minimum, pour deux orientations rectangulaires, parallèles aux azimuts principaux du biprisme. On conclut de cette première épreuve que les deux faisceaux sont polarisés elliptiquement et que les ellipses d'oscillation ont leurs grands axes croisés. Pour reconnaître le sens révolutif de chacune d'elles, j'interpose en deçà du Nicol analyseur une lame sensible, et alors les taches se colorent de teintes complémentaires qui donnent du blanc dans la partie commune. Les deux rayons sont donc polarisés elliptiquement en sens contraire.

Pour achever la vérification, il faut constater la similitude des ellipses; à cet effet, je fais usage de lumière prismatique et j'applique contre la face du biprisme, par laquelle émergent les rayons, une lame de mica quart d'onde, en ayant soin de mettre la section principale en coïncidence avec celle du biprisme. Dans ces conditions, par la rotation du Nicol, j'éteins tour à tour les deux rayons dans deux azimuts rectangulaires, ce qui m'indique la similitude soupçonnée. Enfin la situation des quadrants dans lesquels apparaissent les vibrations rectilignes restaurées m'apprend que l'ellipse dont le grand axe est perpendiculaire à la section principale du prisme antérieur supposé dextrogyre est *dextrorsum*, et que l'autre est *sinistrorsum*.

Si l'on fait coïncider le plan de polarisation du rayon incident avec la section principale du prisme dextrogyre, les deux faisceaux présentent une très-grande différence d'intensité : le plus intense est *dextrorsum*. On le reconnaît aisément comme il a été dit tout à l'heure. Le maximum d'intensité passe au contraire au *sinistrorsum* quand on établit la rectangularité du plan de polarisation et de la section principale.

Enfin, quand on fait usage de lumière naturelle, les apparences du phénomène sont identiques à celles offertes par un rayon rectiligne, polarisé à 45 degrés de la section principale.

Une dernière expérience, concourant au même but, peut être réalisée avec mon biprisme. Je reçois sur une face terminale un rayon déjà polarisé elliptiquement, *dextrorsum* avec le grand axe de son ellipse vertical ou *sinistrorsum* avec le grand axe horizontal, si la face est dextrogyre. Dans ce cas il n'y aura pas dédoublement et le rayon elliptique passera tout entier dans l'une ou l'autre image, ce qui permet de distinguer expérimentalement les deux sortes de rayons elliptiques.

Après ces vérifications nombreuses, la conception d'Airy devient une réalité palpable et ce monument de sagacité reste intact.

Je propose de donner à l'instrument que j'ai le premier décrit le nom de *biprisme biréfringent elliptique*. Comme on le voit, il est intermédiaire entre le bicirculaire de Fresnel et le birectiligne de Wollaston, et il s'associe avantageusement à ces derniers pour l'étude comparée de la polarisation chromatique, rectiligne, circulaire et elliptique.

Dans l'usage de mon biprisme, on peut voir, comme me l'a signalé M. Billet, une méthode directe permettant d'atteindre les éléments de la biréfringence elliptique du quartz.

En effet, le rapport des axes se mesure sur l'un ou l'autre des rayons séparés et la déviation Δ de ces derniers est proportionnelle à la valeur $n'' - n'$ de la double réfraction.

La tangente de l'angle $\sigma$ d'azimut d'extinction fournit le rapport des axes; j'ai trouvé $\sigma$ égal à 7 degrés, d'où l'on conclut pour $\tan g\sigma$ la valeur

$$0,121.$$

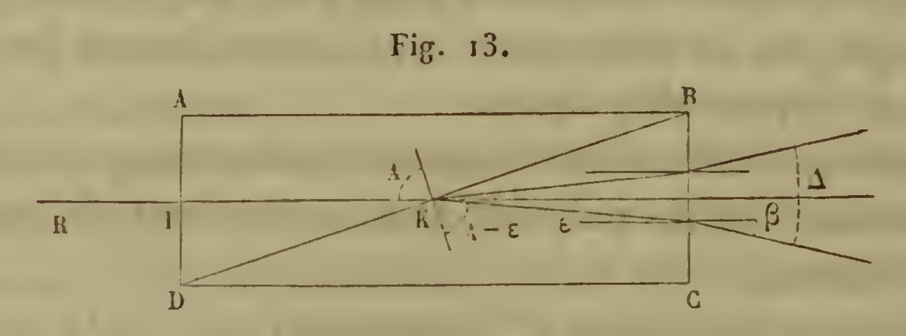
Or, si l'on consulte les tableaux du Mémoire de M. Jamin, on lit que, sous l'inclinaison de $9^\circ 55'$, bien voisine de 10 degrés, $k$ est représenté par le nombre

$$0,128.$$

Calculons maintenant la déviation Δ du biprisme.

Soient DB (*fig.* 13) la ligne de séparation, RI le rayon incident, A l'angle réfringent commun aux deux prismes, $n'$ et $n''$ les indices des deux rayons elliptiques.

Fig. 13.




En $k$ l'angle d'incidence pour les deux rayons est A, et pour l'un l'angle de réfraction A — ε dépendra de l'équation

$$n' \sin A = n'' \sin (A - \varepsilon).$$

En C l'angle d'incidence est ε, et l'angle de réfraction β est donné par la relation

$$\sin \beta = n'' \sin \varepsilon.$$

L'angle $\varepsilon + \beta$ représente la déviation totale subie par

le rayon elliptique considéré. Pour la calculer je remarque que, à cause de la très-faible valeur de ε et de β, on peut écrire

$$n' \sin A = n'' (\sin A - \varepsilon \cos A),$$

d'où

$$\varepsilon = \frac{n'' - n'}{n''} \operatorname{tang} A;$$

puis

$$\beta = n'' \varepsilon,$$

ce qui donne

$$\beta + \varepsilon = (n'' - n') \operatorname{tang} A.$$

On trouverait pour la déviation subie par l'autre rayon elliptique la même valeur. Comme elle se fait en sens contraire, l'angle Δ séparateur des deux elliptiques en est le double et vaut

$$\Delta = 2(n'' - n') \operatorname{tang} A,$$

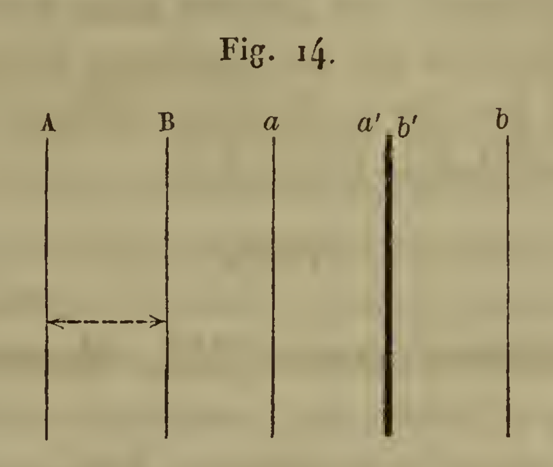
d'où

$$n'' - n' = \frac{\Delta}{2 \operatorname{tang} A}.$$

Il s'agit de mesurer Δ; pour cela, j'emploie le procédé usité pour les prismes biréfringents ordinaires.

Dans le champ d'une feuille de papier blanc vivement éclairée, je trace deux lignes verticales noires A et B (*fig.* 14)

Fig. 14.




et je dispose en regard le biprisme en tenant l'œil très-près de la face postérieure.

Il y a production de quatre images distinctes : deux latérales et deux intermédiaires. En faisant varier la distance du biprisme à la feuille de papier, on peut toujours amener les deux images intermédiaires à la superposition; quand ce résultat est atteint, on mesure la distance de l'appareil à la feuille de papier et l'on divise cette distance par l'écartement des deux lignes A et B : c'est la valeur cherchée de $\Delta$.

J'ai déduit ainsi, pour $\frac{n'' - n'}{\lambda}$,

$$0,499,$$

nombre concordant avec les résultats de M. Jamin.

J'ai dit plus haut que le baume de Canada avait un indice de réfraction plus élevé que celui de l'un ou l'autre des deux rayons du quartz. Je l'ai cherché en me servant d'un prisme à liquide et appliquant la méthode du goniomètre de Babinet, et j'ai reconnu qu'il était égal à

$$1,547.$$

La matière sur laquelle j'ai pris cette mesure était très-pure, très-limpide et formait le résidu de celle qui avait servi au collage de mes prismes. Au dire des artistes, il est très-difficile d'obtenir un baume plus parfait que celui qui a été utilisé, et ce qui me confirme dans cette conviction, c'est que des déterminations d'indice faites sur le même baume ont donné le nombre

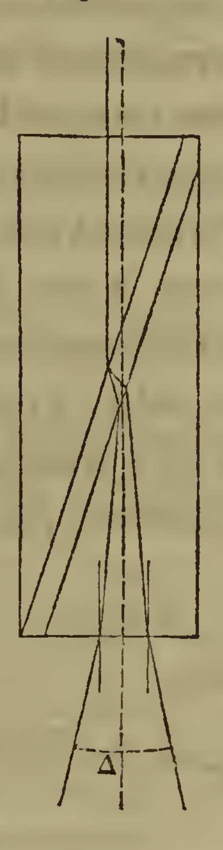
$$1,549,$$

les expérimentateurs étant MM. Hartnack et Prazmowski.

Si nous acceptons le nombre 1,547, on peut prévoir quel sera l'effet de cette couche intermédiaire de matière étrangère. La déviation des deux rayons ne sera pas mo-

difiée; seulement il y aura translation dans la ligne de symétrie des images (*fig.* 15), translation qui n'est pas appréciable à cause de l'épaisseur très-mince de la couche de baume.

Fig. 15.




*Mon deuxième biprisme.*

Il est formé de deux quartz de rotation différente, avec leurs faces terminales obliques par rapport à l'axe et leurs sections principales parallèles.

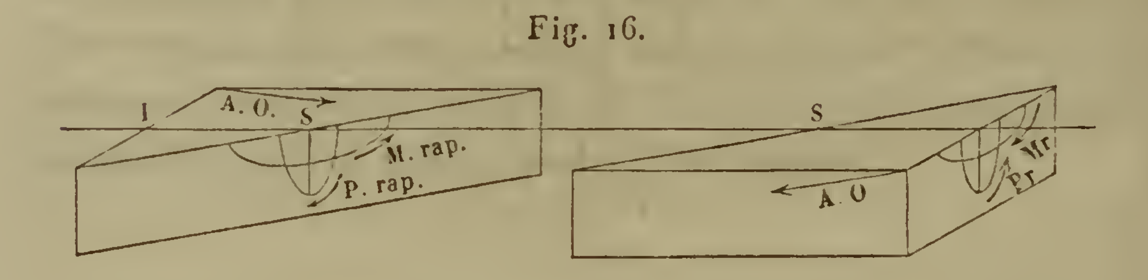
Quand on regarde à distance à travers cet appareil un trou de petites dimensions assez vivement éclairé, on aperçoit trois images, l'une centrale, d'intensité prédominante, et les deux autres rejetées symétriquement de part et d'autre de la première, relativement peu intenses et tournant comme des satellites autour de la première image quand on fait changer devant l'œil l'orientation du biprisme.

A l'époque où je communiquai à l'Académie des Sciences

mes premières recherches sur ce sujet, j'ignorais encore l'interprétation qu'il fallait attribuer à ces résultats; aujourd'hui je suis en mesure d'en donner la véritable explication.

Pour fixer les idées, supposons, comme tout à l'heure, le prisme antérieur dextrogyre et imaginons un rayon naturel tombant sur la face terminale : deux rayons elliptiques réciproques prennent naissance, orientés conformément à l'hypothèse, et viennent tomber en S sur le plan de séparation. Le *dextrorsum* a son grand axe normal à la section principale, et le *sinistrorsum* a le sien couché dans cette section; il y a, par suite, l'opposition signalée plus haut dans la disposition et l'orientation des ellipses naturelles du quartz droit et gauche (*fig.* 16). Pour voir claire-

Fig. 16.




ment ce qui va se passer, il faut remonter du simple au composé, il faut faire retour aux quatre vibrations rectilignes constitutives des elliptiques et opérer sur chacune d'elles comme on a opéré sur la vibration rectiligne originelle. Ces remaniements de vibrations sont un peu pénibles; je vais les accomplir successivement.

Envisageons d'abord séparément, dans le *dextrorsum*, la vibration rectiligne OX normale à la section principale du prisme lévogyre; elle a pour équation, déduite du groupe (9) où $\omega = 45°$,

$$X = \frac{1}{\sqrt{2(1+k^2)}} \cos\xi,$$

et, par suite, d'après les formules (3) et (4), elle engendre

les deux elliptiques suivants :

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= \frac{1}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\cos\xi, \\ y_1 &= -\frac{k}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\sin\xi; \end{aligned}\right\}$$

$$\left.\begin{aligned} x_2 &= \frac{k^2}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\cos\xi, \\ y_2 &= \frac{k}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\sin\xi. \end{aligned}\right\}$$

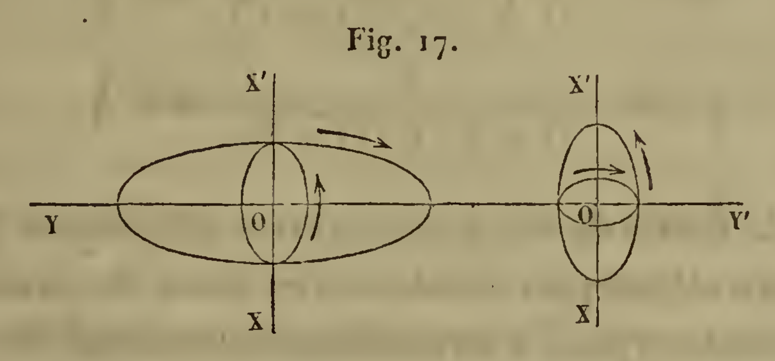
La vibration OY du même rayon donnera pour son propre compte, d'après les formules (3′) et (4′),

$$\left.\begin{aligned} y'_1 &= \frac{k}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\cos\xi, \\ x'_1 &= -\frac{k^2}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\sin\xi; \end{aligned}\right\}$$

$$\left.\begin{aligned} y'_2 &= \frac{k^3}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\cos\xi, \\ x'_2 &= \frac{k^2}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\sin\xi. \end{aligned}\right\}$$

J'esquisse ici ces quatre elliptiques (la ligne horizontale figure la section principale).

Fig. 17.




Les deux elliptiques *sinistrorsum*, issus du *dextrorsum* primitif, ne modifieront pas leur vitesse à leur passage

dans le second prisme, parce qu'ils sont rayons ordinaires concomitants comme ce *dextrorsum;* ils suivront donc la direction primitive IS dans leur propagation. Quant aux *dextrorsum* devenus rayons extraordinaires, ils seront retardés et se rapprocheront de la normale.

L'analyse que je viens d'appliquer au *dextrorsum* primitif s'étend évidemment au *sinistrorsum.* Ce dernier engendre aussi quatre elliptiques, dont les équations seront

$$\left.\begin{aligned} y_1 &= \frac{1}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\cos\xi, \\ x_1 &= -\frac{k}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\sin\xi; \end{aligned}\right\}$$

$$\left.\begin{aligned} y_2 &= \frac{k^2}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\cos\xi, \\ x_2 &= \frac{k}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\sin\xi, \end{aligned}\right\}$$

et

$$\left.\begin{aligned} x'_1 &= \frac{k}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\cos\xi, \\ y'_1 &= -\frac{k^2}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\sin\xi; \end{aligned}\right\}$$

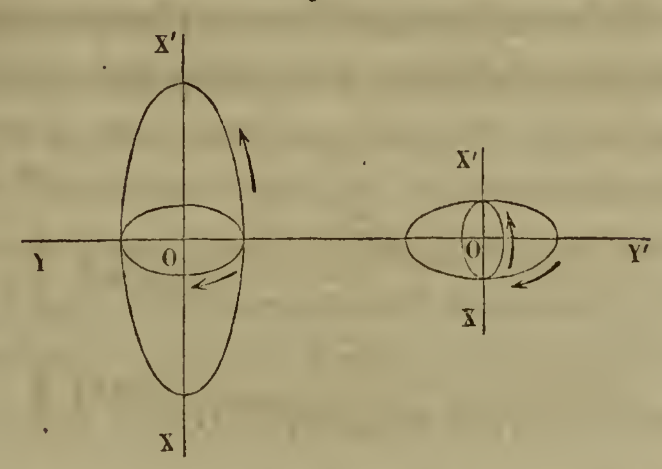
$$\left.\begin{aligned} x'_2 &= \frac{k^3}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\cos\xi, \\ y'_2 &= \frac{k^2}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\sin\xi. \end{aligned}\right\}.$$

Telle est la figure de ces quatre autres elliptiques (*fig.* 18).

Les deux elliptiques *dextrorsum* issus du *sinistrorsum* primitif sont rayons extraordinaires comme ce dernier; ils suivront donc la direction primitive IS dans leur propagation. Quant aux *sinistrorsum,* devenus rayons ordi-

naires, ils seront doués de la plus grande vitesse, et par suite s'éloigneront de la normale.

Fig. 18.




Déjà s'expliquent la production d'une image centrale et celle de deux images latérales beaucoup moins intenses.

L'image centrale est formée par la superposition de quatre rayons, deux *dextrorsum* et deux autres *sinistrorsum*, ayant tous le même rapport de similitude $k$ avec leurs grands axes rectangulaires. D'abord les deux *sinistrorsum* se réduisent à un seul ayant pour équations

$$\left.\begin{aligned} X &= \frac{\sqrt{1+k^4}}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\cos\xi, \\ Y &= -\frac{k\sqrt{1+k^4}}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\sin\xi, \end{aligned}\right\}$$

et les deux *dextrorsum* à un autre de même gyration

$$\left.\begin{aligned} X &= -\frac{k\sqrt{1+k^4}}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\cos\xi, \\ Y &= \frac{\sqrt{1+k^4}}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\sin\xi. \end{aligned}\right\}$$

L'ensemble de ces deux rayons elliptiques contrairement polarisés reconstitue, d'après l'analyse précédente, un rayon naturel. Effectivement l'expérience démontre que

l'image centrale ne peut s'éteindre ni par un Nicol, ni par l'ensemble d'un Nicol et d'un mica associés l'un à l'autre.

Passons maintenant aux images latérales, et voyons ce qui résulte de la superposition des *dextrorsum* retardés : un rayon elliptique *dextrorsum*, dont les vibrations constitutives sont

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{\sqrt{2}\,k^2}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\cos\xi, \\ y &= \frac{\sqrt{2}\,k}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\sin\xi; \end{aligned}\right\}$$

le grand axe est situé dans la section principale du prisme dextrogyre.

De même les deux *sinistrorsum* avancés donnent le rayon elliptique *sinistrorsum*

$$\left.\begin{aligned} y &= \frac{\sqrt{2}\,k^2}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\cos\xi, \\ x &= \frac{\sqrt{2}\,k}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\sin\xi; \end{aligned}\right\}$$

donc le grand axe est normal à la section principale.

En dernier lieu, on peut vérifier que la somme des intensités de tous ces rayons elliptiques reproduit l'intensité du rayon primitif.

On voit en même temps quel est le rapport des intensités des images latérales à l'image centrale; il a pour valeur générale

$$\frac{k^2}{1+k^4}.$$

Il diminue donc au fur et à mesure que l'inclinaison des rayons incidents sur l'axe optique augmente. Il en résulte une conséquence très-sensible à l'expérience : avec notre prisme, dont les faces terminales font un angle de 85 de-

grés avec l'axe optique, les deux images latérales sont encore visibles et présentent un écart angulaire précisément équivalent à celui qu'on obtiendrait d'un biprisme de la première manière, taillé dans les mêmes conditions. Avec un prisme dont les faces extrêmes ont une inclinaison de 80 degrés sur l'axe, on n'aperçoit aucun dédoublement quand on vise un objet, et l'on ne reconnaît les images latérales qu'en regardant un diaphragme assez vivement éclairé. On les verrait disparaître totalement si l'on dépassait l'inclinaison voisine de 16 degrés au delà de laquelle l'ellipticité n'est plus reconnaissable expérimentalement.

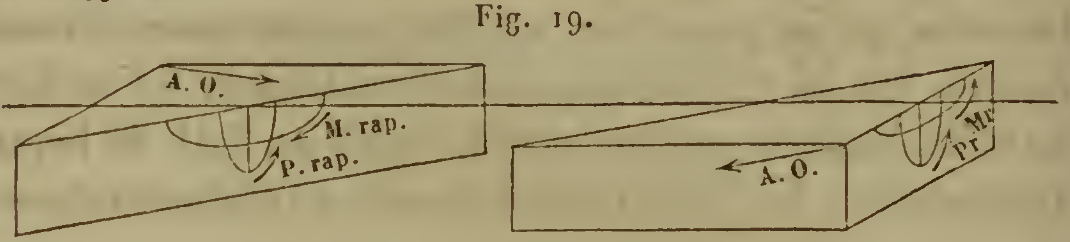
### *Troisième biprisme.*

Il est formé de deux quartz de même nature (lévogyres), dont les sections principales sont croisées rectangulairement; il est du reste construit sous les mêmes conditions que le premier.

Dans ce cas, la séparation angulaire des deux rayons elliptiques a lieu en apparence de la même manière qu'avec le premier biréfringent : il y a même écartement de ces rayons, même rapport de similitude dans les axes des ellipses. Toutefois le partage de la lumière est moins net que dans mon biprisme, car on observe une image centrale plus pâle que les images latérales. Dès l'origine de mes expériences, je reconnus bien que la constitution de ces rayons était de tous points conforme à l'hypothèse d'Airy; mais je fus longtemps avant d'arriver à la connaissance du mécanisme qui présidait à la transmission de la lumière. Je l'ignorais encore lorsque M. Fizeau voulut bien faire à l'Académie un Rapport sur mes premiers résultats. Depuis ce jour j'ai eu le bonheur de le découvrir en faisant intervenir encore ici comme plus haut le principe du remaniement des vibrations. Je supposerai horizontale la section principale du prisme antérieur; dans ce cas un rayon na-

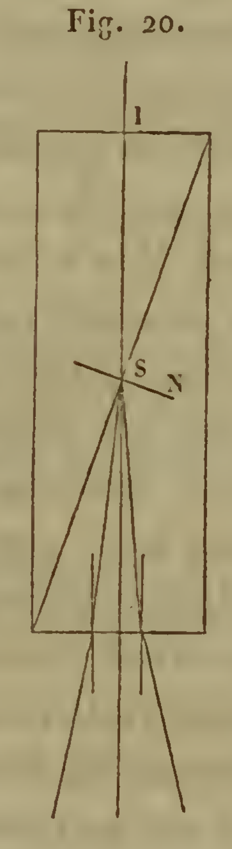
turel, tombant sur la face terminale, donne deux rayons elliptiques. Le *sinistrorsum* a son grand axe normal à la section principale, et le *dextrorsum* a le sien contenu dans ce dernier plan. Il y a encore opposition (*fig.* 19) dans les ellipses qui seraient engendrées spontanément dans les deux quartz, mais cette opposition ne porte plus ici que sur la gyration.

Fig. 19.




Le résultat définitif (*fig.* 20) est la séparation d'un *rayon elliptique dextrorsum* à la droite de l'observateur et d'un *sinistrorsum* à la gauche et la conservation d'un rayon naturel central.

Fig. 20.




Comment expliquer ces apparences?

Considérons d'abord séparément dans le *sinistrorsum* la vibration rectiligne normale à la section principale du premier quartz; elle engendre deux elliptiques de gyration

contraire dont les équations, d'après les formules (3') et (4'), sont

$$\left.\begin{aligned} y_1 &= \frac{1}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\cos\xi, \\ x_1 &= -\frac{k}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\sin\xi; \end{aligned}\right\}$$

$$\left.\begin{aligned} y_2 &= \frac{k^2}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\cos\xi, \\ x_2 &= \frac{k}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\sin\xi. \end{aligned}\right\}$$

La seconde vibration rectiligne constitutive du *sinistrorsum* primitif donnera pour son propre compte, d'après les formules (3) et (4),

$$\left.\begin{aligned} x'_1 &= \frac{k}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\cos\xi, \\ y'_1 &= -\frac{k^2}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\sin\xi; \end{aligned}\right\}$$

$$\left.\begin{aligned} x'_2 &= \frac{k^3}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\cos\xi, \\ y'_2 &= \frac{k^2}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\sin\xi. \end{aligned}\right\}$$

Les deux elliptiques *sinistrorsum*, issus du *sinistrorsum* originel, ne changent pas de vitesse à leur passage dans le second prisme, parce qu'ils sont rayons ordinaires comme ce *sinistrorsum*; ils suivront donc la direction primitive IS dans leur propagation.

Quant aux *dextrorsum*, devenus rayons extraordinaires, ils seront retardés et se rapprocheront de la normale SN (*fig.* 20).

Sur le *dextrorsum* primitif on peut appliquer la même

analyse; il engendrera quatre elliptiques dont les équations seront

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= \frac{1}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\cos\xi, \\ y_1 &= -\frac{k}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\sin\xi; \end{aligned}\right\}$$

$$\left.\begin{aligned} x_2 &= \frac{k^2}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\cos\xi, \\ y_2 &= \frac{k}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\sin\xi, \end{aligned}\right\}$$

et

$$\left.\begin{aligned} y'_1 &= \frac{k}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\cos\xi, \\ x'_1 &= -\frac{k^2}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\sin\xi; \end{aligned}\right\}$$

$$\left.\begin{aligned} y'_2 &= \frac{k^3}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\cos\xi, \\ x'_2 &= \frac{k^2}{(1+k^2)\sqrt{2(1+k^2)}}\sin\xi. \end{aligned}\right\}$$

Les deux elliptiques *dextrorsum* engendrés par le *dextrorsum* primitif sont rayons extraordinaires comme ce dernier et pour cette raison continueront de suivre la route IS sans subir de déviation.

Quant aux *sinistrorsum*, devenus rayons ordinaires, ils seront doués de la plus grande vitesse et s'éloigneront de la normale.

Ainsi se trouvent expliquées, comme pour le deuxième biprisme, la production d'une image centrale faible et celle de deux images latérales notablement plus intenses.

L'image centrale est formée par la superposition de

quatre rayons, deux *sinistrorsum* et deux autres *dextrorsum*, qui se réduisent respectivement à un seul rayon de même gyration que les deux rayons composants, et dont l'ensemble reconstitue un rayon naturel, ainsi que l'expérience le démontre.

L'elliptique *sinistrorsum* provenant en dernière analyse des deux *sinistrorsum* composants a pour équation

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{k}{(1+k^2)\sqrt{1+k^2}} \sin\xi, \\ y &= \frac{k^2}{(1+k^2)^{\frac{3}{2}}} \cos\xi. \end{aligned}\right\}$$

L'elliptique *dextrorsum* résultant sera

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{k^2}{(1+k^2)^{\frac{3}{2}}} \cos\xi, \\ y &= \frac{k}{(1+k^2)^{\frac{3}{2}}} \sin\xi. \end{aligned}\right\}$$

Dans les images latérales, les rayons *dextrorsum* et *sinistrorsum* ont respectivement pour équations

$$\left.\begin{aligned} X &= \frac{k\sqrt{1+k^4}}{\sqrt{2}(1+k^2)^{\frac{3}{2}}} \cos\xi, \\ Y &= \frac{\sqrt{1+k^4}}{\sqrt{2}(1+h^2)^{\frac{3}{2}}} \sin\xi, \end{aligned}\right\}$$

$$\left.\begin{aligned} X &= \frac{\sqrt{1+k^4}}{\sqrt{2}(1+k^2)^{\frac{3}{2}}} \cos\xi, \\ Y &= -\frac{k\sqrt{1+k^4}}{\sqrt{2}(1+k^2)^{\frac{3}{2}}} \sin\xi. \end{aligned}\right\}$$

De ce qui précède il est facile de conclure le rapport de l'intensité de l'image centrale à celle de chacune des images latérales; il a pour valeur

$$\frac{k^2}{1+k^4},$$

la même valeur que celle que nous avons trouvée dans le deuxième biprisme pour le rapport de chaque image latérale à l'image centrale. Les conséquences sont évidentes : quand l'inclinaison des rayons lumineux sur l'axe optique est marquée par un petit angle, l'image centrale est encore visible, mais elle décroît d'intensité au fur et à mesure que cet angle augmente, et finit bientôt par disparaître.

Après avoir terminé ces discussions laborieuses, si nous jetons un coup d'œil d'ensemble sur ces trois appareils, nous voyons qu'au point de vue de la séparation géométrique des rayons les trois biprismes sont équivalents. Le premier est assurément le *vrai biprisme* puisqu'il donne la séparation angulaire intégrale des rayons, tandis que les deux autres présentent une troisième image intermédiaire étrangère formée par la lumière dérobée aux deux images latérales essentielles : c'est là ce qui les distingue du premier. Ils diffèrent entre eux par l'intensité relative des images centrale et latérale; ainsi, dans la configuration $\omega = 45$ degrés, pour le deuxième les images principales latérales sont les plus faibles, tandis que dans le troisième le minimum d'intensité est dévolu à l'image *parasite*.

# NOTE SUR LA FUSION DU PLATINE;

PAR M. HENRY VIOLETTE,
Directeur des Poudres et Salpêtres.

---

On ne peut fondre le platine dans les fourneaux ordinaires de laboratoire : la température n'y est pas assez élevée. On ne fond guère ce métal que dans les appareils à soufflet, à machine soufflante, ou bien dans le milieu d'une flamme engendrée par la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène.

Or je viens de fondre le platine dans un fourneau à vent ordinaire, mais disposé de façon spéciale, et c'est la production aussi simple que facile d'une extrême chaleur qui m'a engagé à faire connaître ce résultat à l'Académie des Sciences, afin que les chimistes et les industriels puissent utilement appliquer ce procédé dans les circonstances nécessaires. Un membre de l'Académie des Sciences disait récemment qu'il était disposé à attribuer à des températures excessives et impossibles présentement la production d'un grand nombre de composés minéraux ; je le croirais volontiers, et je pense que, s'il était possible de disposer de sources d'extrême chaleur dans des conditions faciles et économiques, on créerait peut-être une Chimie toute nouvelle et d'un très-grand intérêt.

Dans la raffinerie de salpêtre que je dirige à Lille, se trouve une cheminée en maçonnerie de 30 mètres de hauteur et de $1^{m},20$ de diamètre. Dans cette cheminée se rendent les produits de la combustion de huit fourneaux, surmontés de grandes chaudières et alimentés par de la houille ; le tirage y est rapide et constant. Or j'ai eu l'idée de construire au pied de cette vaste cheminée un petit fourneau à vent ordinaire, dont le volume extérieur n'excède pas un mètre cube, et dont la capacité intérieure réservée

au combustible n'atteint pas un demi-hectolitre. La grille, composée de barres de fer mobiles, est un carré de $0^m,30$ de côté; un petit carneau, de $0^m,20$ de côté, établit la communication entre le fourneau et l'intérieur de la cheminée.

J'ai entrepris une série d'expériences dans ce petit fourneau ainsi disposé : j'ai employé d'abord le coke comme combustible, et les creusets contenaient environ 50 grammes de fer, sous forme de clous, comme témoins de fusion. Le feu s'allume vivement, le tirage est violent, la chaleur croît rapidement, le tirage devient extrême et fait entendre à distance un ronflement sonore, la température devient excessive avec éclat éblouissant.

Après une heure à peine tout est consumé, et l'opération est terminée. Le fourneau découvert ne laisse plus voir qu'un gâteau informe, plat, vitreux, étalé sur la grille ou filant en larmes dans le cendrier. Tout a été fondu, métal et creuset. Tels sont les résultats que j'ai obtenus avec les creusets les plus réfractaires, ceux de Hesse, ceux de plombagine, ceux de chaux seuls, ou contenus dans une enveloppe réfractaire.

J'ai pensé que la cendre du coke pouvait être un fondant suffisant, et causer ainsi la fusion des creusets : j'ai chauffé alors avec le charbon qui se dépose en plaques plus ou moins épaisses dans l'intérieur des cornues à gaz d'éclairage, charbon concassé en morceaux de la grosseur d'un petit œuf. Dans ce cas, le creuset de Hesse a encore fondu en s'affaissant, mais la grille reste libre, sans scories, et la chaleur produite est encore plus violente.

Enfin la disposition suivante m'a réussi : J'ai taillé un creuset dans un gros fragment de charbon de cornue à gaz, j'y ai creusé un trou de $0^m,02$ de diamètre, dans lequel j'ai mis 50 grammes de platine en mousse, et je l'ai introduit dans un creuset de Hesse.

J'ai enduit le tout d'une petite couche de terre réfractaire, que je dois à l'obligeance du préparateur au laboratoire de

l'Ecole Normale. J'ai chauffé; la chaleur a été excessive, et j'ai eu la satisfaction de trouver, après l'opération, dans le creuset en charbon, un culot bien fondu de 50 grammes de platine (1). Le creuset de Hesse était fondu en partie, mais celui de charbon était resté droit et tout à fait intact. Le fourneau reste froid à l'extérieur, malgré la haute température dans l'intérieur, sans doute en raison de la rapidité de la combustion. La grille aussi est presque froide, se laisse facilement manier, et ne présente aucune trace de fusion.

En considérant ce développement extrême et rapide de la chaleur, j'ai voulu répéter l'expérience d'Ebelmen, qui, en exposant longtemps dans un four à porcelaine un mélange de borax et d'alumine, a obtenu cette dernière substance cristallisée, après la volatilisation du borax. J'ai chauffé un mélange semblable dans un creuset en charbon de cornue, comme je l'ai fait pour le platine. L'opération a duré une heure à peine. Tout le borax avait été volatilisé, et tout l'intérieur du creuset était tapissé d'une couche de petits cristaux durs et très-brillants d'alumine cristallisée.

Le fourneau à vent adossé à une haute cheminée à vapeur est donc un appareil simple capable de produire une extrême chaleur, dont l'intensité peut être utilisée dans une foule de circonstances, soit pour fondre les métaux réfractaires, soit pour obtenir des composés nouveaux C'est une voie nouvelle dans laquelle j'invite à s'engager les chimistes et les industriels.

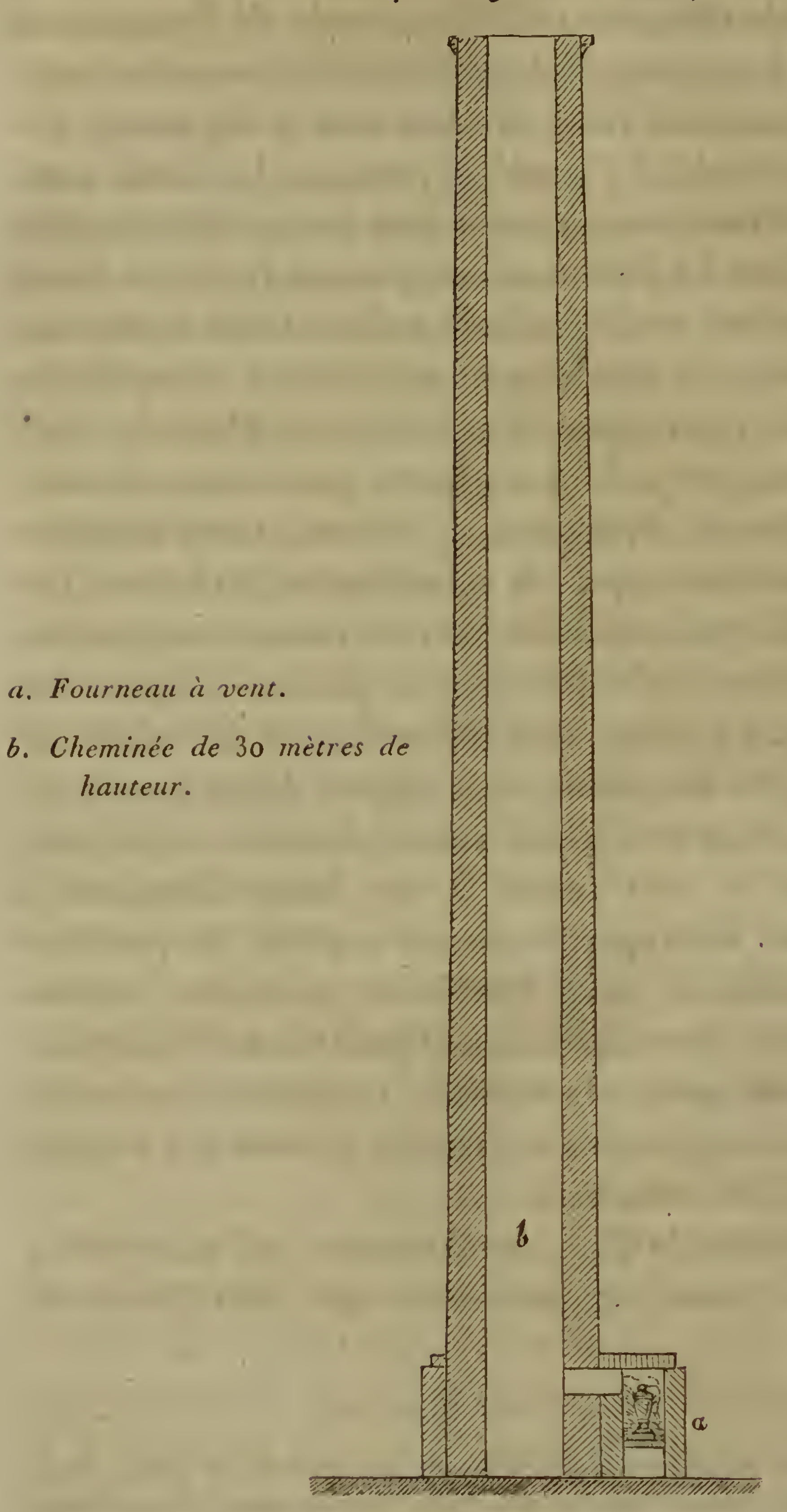
Je joins ci-après le plan du fourneau qui m'a servi à faire les expériences pyrognostiques qui font l'objet de cette Notice.

---

(1) Il résulte des expériences effectuées au laboratoire de l'École Normale par M. Henri Sainte-Claire Deville que, dans de telles circonstances, le platine peut se combiner avec de petites quantités de carbone, de silicium ou de soufre dont la présence abaisse sensiblement le point de fusion de ce métal.

(*Note des Rédacteurs.*)

*Fourneau pour fusion du platine.*

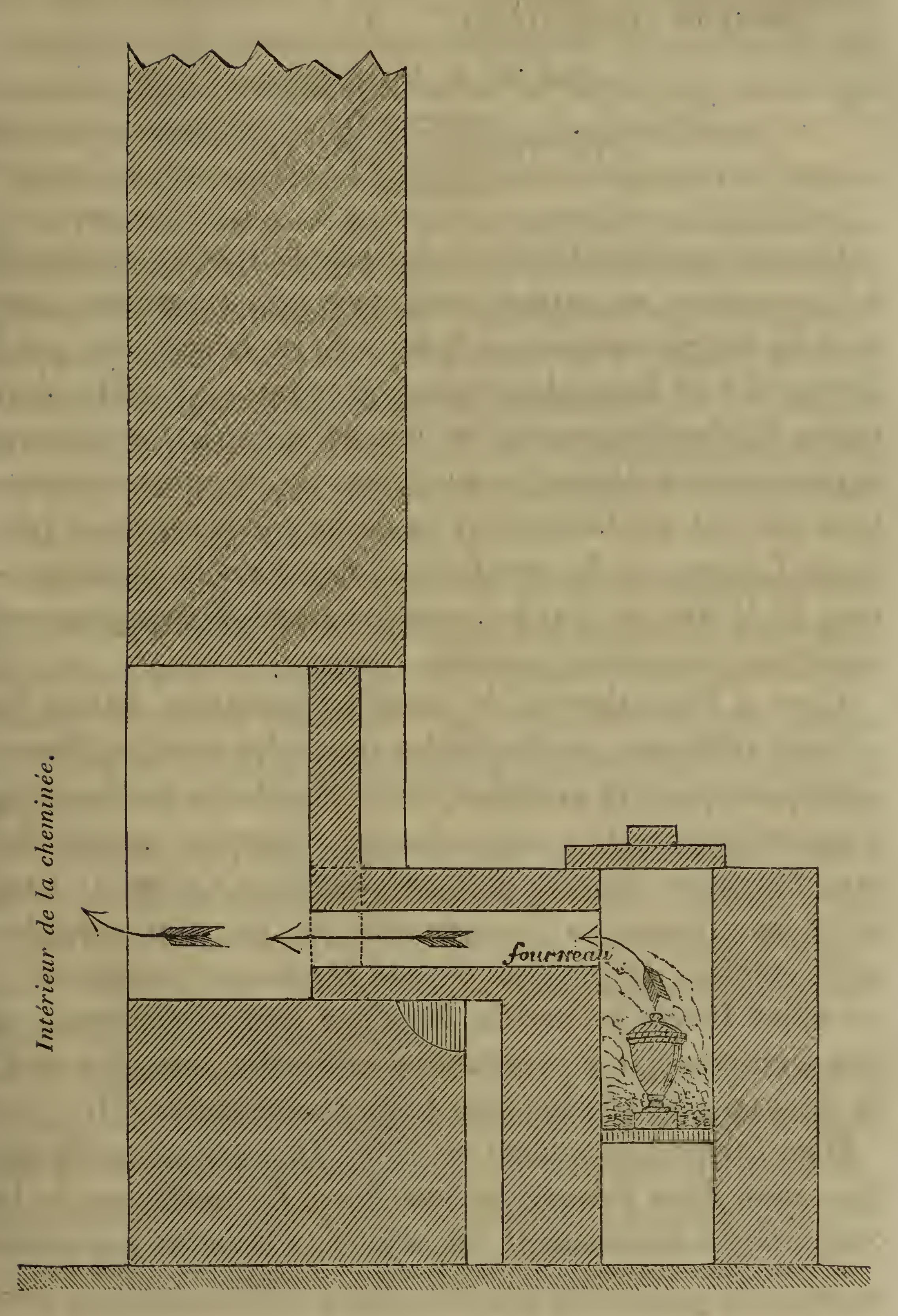



*a. Fourneau à vent.*

*b. Cheminée de 30 mètres de hauteur.*

Échelle de 0,0044 pour 1 mètre.

*Détail du fourneau à vent.*




Échelle de 0,0325 pour 1 mètre.

## RAPPORT A L'ACADÉMIE RELATIF A L'OBSERVATION DE L'ÉCLIPSE DU 12 DÉCEMBRE 1871, OBSERVÉE A SHOOLOR (INDOUSTAN);

Par M. J. JANSSEN.

(Voir l'Éclipse, *Planche VI.*)

On sait que tout l'intérêt de cette éclipse se rapportait à la couronne ou auréole lumineuse qui se montre pendant les éclipses totales de Soleil. Je ne m'arrêterai pas à décrire ici ce beau phénomène, si connu aujourd'hui par toutes les descriptions qui en ont été données; je passerai également sous silence les anciennes et infructueuses tentatives qui ont été faites pour en découvrir la cause, et j'arrive à l'époque où les méthodes fondées sur la décomposition de la lumière ont fait entrer l'étude de ces questions dans une phase toute nouvelle.

C'est à l'occasion de la grande occultation solaire du 18 août 1868 que nos méthodes spectrales actuelles furent appliquées pour la première fois à l'étude des phénomènes d'une éclipse totale; mais alors on s'occupa surtout des protubérances, dont la nature préoccupait à un si haut point les astronomes; la couronne ne fut point spécialement étudiée; si quelques faits se rapportant réellement à cet objet furent recueillis, ils l'ont été incidemment, et l'on n'en comprit la véritable signification que plus tard, en discutant les résultats des éclipses ultérieures [1].

Il en fut tout autrement en 1869. Une éclipse totale eut lieu alors dans l'Amérique du Nord. Le problème de la couronne fut directement abordé, et, s'il ne fut pas com-

---

[1] Parmi ces faits, il convient de citer la nature du spectre de la couronne, qui fut trouvé continu par ceux qui l'obtinrent, et l'observation importante de M. Rayet qui trouva aux principales raies du spectre d'une protubérance de petits prolongements lumineux.

plétement résolu, les savants américains recueillirent du moins des faits très-importants, parmi lesquels il faut citer ces photographies (¹) qui montraient le grand pouvoir actinique de la lumière de la couronne, et surtout la découverte dans le spectre coronal de cette raie verte qui semble caractériser ce grand phénomène lumineux.

L'année suivante, une éclipse avait lieu dans le bassin de la Méditerranée. Cette fois, la plupart des nations savantes voulurent prendre part aux observations. De nombreuses Commissions vinrent s'échelonner sur le parcours du phénomène, en Sicile, en Algérie, en Espagne ; mais on se rappelle que le temps ne fut pas favorable. Quelques observations seulement furent faites à travers des éclaircies du ciel ; les résultats donnèrent, en général, la confirmation des faits acquis en 1869 (²).

Tel était l'état de la question en 1871, en présence de la nouvelle éclipse qui semblait promettre de nous fixer définitivement à l'égard de la couronne, dont la véritable nature avait été pressentie par quelques savants depuis 1869, mais sur laquelle planaient encore bien des doutes motivés.

L'éclipse de 1869 avait été, en quelque sorte, américaine ; celle de 1871, en raison surtout de l'échec de 1870, excita une vive émulation en Europe. La France, l'Angleterre, l'Italie, la Hollande, etc., voulurent prendre une part active aux observations.

La ligne centrale de totalité devait passer par le nord de l'Australie, à Java, au nord de Ceylan, et sur le continent indien. L'Angleterre se préoccupa naturellement des observations de l'Inde, et elle fit, dans cette circonstance, des

(¹) On sait que c'est M. Warren de la Rue qui a ouvert, en 1860, cette voie féconde des applications de la photographie aux phénomènes des éclipses totales.

(²) Il convient de rappeler ici la belle observation du professeur Young sur le renversement du spectre à la base de la chromosphère.

sacrifices considérables qui sont tout à son honneur. Par les soins de l'Association britannique, une Commission d'une douzaine d'observateurs, dirigée par l'éminent M. Lockyer, fut organisée et reçut la mission de s'échelonner en quatre ou cinq stations, depuis Ceylan jusqu'à la côte de Malabar. Outre cette expédition, MM. le colonel Tennant et le lieutenant Herschel, qui avaient pris une si belle part aux observations de 1868, reçurent du Gouvernement des Indes la mission d'aller observer sur les Neelgherries. Le savant M. Pogson, directeur de l'Observatoire de Madras, était chargé d'une mission semblable par lord Napier. Enfin de nombreux officiers et amateurs, parmi lesquels je citerai M. le capitaine Fyers, directeur du service trigonométrique, à Ceylan, se préparaient de tous côtés à apporter leur concours à ces travaux. Telle était la part considérable de l'Angleterre. L'Italie allait être bien dignement représentée par M. Respighi, qui applique à Rome, avec tant de succès, la méthode des protubérances. La Hollande avait à Java un astronome distingué, M. Oudemans. A l'extrémité de la ligne centrale, en Australie, le phénomène ne devait pas être moins bien étudié; les excellents observatoires que possède maintenant cette belle colonie anglaise s'étaient mis en mesure d'envoyer, au Nord, des astronomes habiles, pourvus des meilleurs appareils.

A l'égard de la France, il était à craindre que les récents événements ne paralysassent la généreuse initiative qu'elle a toujours montrée pour les entreprises scientifiques. Déjà même nos savants voisins d'outre-Manche s'étaient émus de cette situation, et de généreuses propositions m'avaient été faites de la part de l'Association britannique pour assurer à l'étude de l'éclipse le concours d'un observateur français. Mais l'Académie des Sciences, dont la passion pour la gloire nationale augmente en raison même des difficultés, a su lever tous les obstacles;

par sa haute intervention, par le concours du Bureau des Longitudes (¹), par la sollicitude généreuse du Gouvernement, l'expédition fut assurée. J'eus l'honneur d'être désigné, honneur dont je sentais tout le péril, et qui me laissa le regret que les circonstances ne permissent pas de me donner des émules français.

Le voyage décidé, deux questions capitales se présentaient : le choix des instruments et celui de la station.

Je les aborderai successivement.

### *Choix des instruments.*

Pendant l'éclipse de 1868, absorbé tout entier par l'analyse des protubérances, je n'avais point étudié la couronne; mais depuis, ayant beaucoup médité sur les observations de 1868, 1869 et 1870, j'étais arrivé à cette conviction, que la principale difficulté rencontrée dans l'analyse spectrale de la couronne devait provenir du manque d'intensité lumineuse. On sait, en effet, que nos spectres célestes dérivent d'un faisceau lumineux de $\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{20}$ de millimètre de largeur, que le prisme étale sur une surface quelques centaines de fois plus considérable. Or, dans les lunettes ordinaires, l'image de la couronne est-elle assez vive pour supporter un tel affaiblissement et donner encore un spectre où l'œil puisse percevoir de délicates lacunes de lumière? L'affirmative paraissait bien douteuse, et je fus persuadé qu'il y avait là l'explication de plusieurs faits peu admissibles signalés par la plupart des observateurs en 1868, 1869, 1870, notamment la continuité du spectre

---

(¹) Le Bureau des Longitudes a pris l'initiative de mon voyage à Trani pour la première application de l'analyse spectrale à l'étude de l'éclipse annulaire du 6 mars 1867.

J'ai été également son missionnaire en 1868, 1870 et 1871. Pendant cette période, le Bureau s'est activement associé à l'Académie pour la préparation des expéditions qui ont amené les nouvelles découvertes sur la constitution du Soleil.

coronal, résultat qui conduirait à admettre dans la couronne la présence de corps solides ou liquides incandescents.

Il n'était donc pas douteux pour moi que les spectres de la couronne, obtenus jusque-là, avaient été trop peu lumineux, pour qu'on pût en reconnaître la véritable nature, et cette conclusion sera admise par tous les praticiens qui savent combien la constitution apparente d'un spectre change, soit par excès, soit par défaut d'intensité lumineuse. La première condition à réaliser était donc d'obtenir un spectre de la couronne suffisamment lumineux.

J'eus alors la pensée de construire un télescope tout spécial, où les conditions optiques qu'un instrument de ce genre doit réunir seraient sacrifiées, dans une mesure admissible, pour tout reporter sur le pouvoir lumineux. Je reconnus, par un essai préalable, sur un miroir de 16 centimètres, qu'on peut réduire la distance focale principale d'un miroir à n'être que le quadruple de son diamètre, et obtenir encore des images suffisamment pures pour l'objet que j'avais en vue. Or un miroir dont la distance focale est seulement quadruple de son diamètre donnera une image seize fois plus lumineuse que celle d'une lunette astronomique de même ouverture, et qui aurait un foyer quatre fois plus long (1).

Ce point fixé, je fis construire un miroir de 38 centimètres de diamètre qui prit un foyer de $1^{m},42$ (2); le rapport de l'ouverture au foyer était encore un peu plus grand que celui de 1 à 4, et cependant, avec un bon choix d'oculaires, l'instrument montrait dans Jupiter des détails au delà des deux larges bandes équatoriales bien connues.

Mais il était un autre *desideratum* également important à mes yeux. On sait que dans les recherches d'analyse spec-

(1) Abstraction faite, bien entendu, des pertes respectives que le faisceau subit dans un miroir et dans un objectif.

(2) Ce miroir a été travaillé par M. Cauche, habile artiste de la maison Bardou et fils.

trale céleste on se trouve dans la nécessité d'associer à la lunette qui porte le spectroscope une seconde lunette faisant fonction de chercheur pour diriger l'instrument analyseur sur le point qu'on veut étudier. De cette disposition résulte la nécessité de deux observateurs : celui qui dirige le chercheur, et celui qui étudie les spectres. Il y a là un grand inconvénient. L'observateur qui étudie analytiquement les phénomènes d'une éclipse a le plus grand intérêt à les voir lui-même, et cela tant au point de vue de l'interprétation qu'il doit en donner que pour se guider dans le choix des points où devra porter son investigation.

Il était donc très-important de trouver une combinaison optique qui permît à la même personne de remplir les deux rôles. Ce résultat fut obtenu par une disposition particulière du chercheur. L'oculaire de cet instrument fut muni d'abord d'un prisme à réflexion totale pour rendre la direction de visée parallèle à celle du spectroscope; ensuite l'axe optique de ce chercheur fut amené à une distance du spectroscope égale à celle qui sépare les centres pupillaires des yeux.

Cette disposition si simple permet alors d'aborder l'observation avec les deux yeux, et il suffit de fermer alternativement l'un ou l'autre pour obtenir, soit l'image de la région étudiée, soit le spectre correspondant.

J'ajouterai que ce chercheur était une excellente lunette, dont la distance focale avait été calculée de manière à obtenir dans le champ l'ensemble des phénomènes de l'éclipse. Elle portait une croisée de fils et un index au foyer commun de l'objectif et de l'oculaire.

Quant au spectroscope, il était à vision directe et construit sur le principe de celui que j'ai présenté à l'Académie dans la séance du 6 octobre 1862, et qui est devenu le point de départ de tous les spectroscopes à vision directe, si usités aujourd'hui.

L'appareil dispersif de cet instrument était formé de

deux prismes composés, comprenant chacun cinq prismes très-purs, réunis au baume de Canada. Je n'ai pas besoin d'ajouter que le foyer du collimateur fut mis en rapport de foyer avec celui du miroir, de manière à profiter de toute la lumière donnée par celui-ci.

Ce spectroscope était si lumineux qu'il donnait le spectre des corps les moins éclairés de l'intérieur d'une chambre.

### *Le voyage.*

L'éclipse devait être totale en Australie, à Java, au nord de Ceylan et au sud de l'Inde.

La Nouvelle-Hollande, si éloignée, et n'offrant d'ailleurs aucun avantage particulier, était en quelque sorte hors de cause pour nous. A Java, le phénomène devait se présenter dans de très-bonnes conditions astronomiques, et la totalité y atteignait presque son maximum. Malheureusement, au mois de décembre, Java se trouve soumis à la mousson d'ouest, qui la couvre fréquemment d'orages et de pluies torrentielles. D'après les avis les plus autorisés, notamment celui de M. Wattendorf, ancien secrétaire général du gouvernement de l'île, les chances d'avoir un temps découvert en décembre étaient bien faibles; quant au ciel très-pur qui m'était nécessaire, il paraissait impossible de l'espérer. Il restait Ceylan et l'Indoustan. De ce côté, nous perdions il est vrai un peu sur la durée de la totalité, mais ce désavantage était largement compensé par des conditions climatologiques beaucoup plus favorables. L'Inde, située dans l'hémisphère nord, occupe, par rapport à l'équateur, une situation opposée à celle des îles de la Sonde, et les saisons y sont également contraires : les mois de notre hiver sont pour les Indes ceux de la belle saison; il ne paraissait donc pas possible d'hésiter. Je me déterminai pour ces contrées. Mais la longue ligne qui, partant de Ceylan, dans le golfe du Bengale, traversait la côte Coromandel, les plaines du Carnatic, les monts Neelgherries, les Ghauts,

pour aboutir à la côte Malabar, offrait des stations bien diverses, parmi lesquelles il fallait bien choisir.

Ce choix avait une importance toute particulière : les Anglais, disposant d'un personnel nombreux, échelonné sur la longue ligne indienne de totalité, étaient toujours assurés de quelques bonnes observations. Pour nous, les circonstances actuelles n'ayant pas permis d'envoyer plusieurs commissions, il ne nous était pas permis de nous tromper sur le choix de notre unique station.

En conséquence je résolus de ne pas m'en tenir aux données générales que nous possédons en Europe sur le climat des Indes, mais d'avancer mon départ, de parcourir la ligne centrale depuis Ceylan jusqu'à la côte Malabar, et de ne me déterminer que d'après la vue des lieux et les renseignements recueillis aux sources mêmes.

Le 15 octobre, je quittai Marseille sur le vapeur à hélice le *Donaï*, des Messageries françaises. Je fis, pendant la traversée, des observations météorologiques dont je rendrai compte à part, et après vingt et un jours de bonne mer, par un très-beau temps, nous abordions à Galle (Ceylan) le 5 novembre. Nous y laissâmes les instruments et partîmes immédiatement pour Colombo, capitale de l'île et centre de tous les renseignements dont j'avais besoin. Parmi les personnes avec lesquelles j'ai été en rapport, et après avoir remercié M. le Gouverneur de son accueil distingué, je dois rappeler surtout M. Layard et la famille Ferguson. M. Layard, agent du gouvernement à Colombo (1), se chargea bien obligeamment de me procurer une collection d'animaux vivants qui m'était demandée par notre Muséum, et que lui seul pouvait rassembler aussi promptement et d'une manière aussi complète, en raison de ses connaissances en Histoire naturelle et de ses grandes relations dans l'île. La famille Ferguson, dont les chefs

(1) Cette fonction correspond à celle de préfet en France.

sont dans la presse et dans l'administration, m'aida sous tous les rapports de la façon la plus obligeante. Je conserverai toujours un souvenir agréable de ces relations. Mais, relativement à l'éclipse, le résultat des informations prises aux meilleures sources n'était pas très-favorable pour l'extrême nord de l'île. Le ciel, fort beau en cette saison pendant le jour, restait souvent couvert de brumes de mer pendant la matinée; or l'éclipse devait avoir lieu le matin.

C'était là, comme on voit, une de ces circonstances locales qu'on ne connaît bien que sur les lieux mêmes. Pour Jafna et cette partie de l'île, cette brume me paraît provenir du vent nord-est qui, en hiver, dans ces contrées, souffle plus ou moins au lever du Soleil. Sous ce rapport, la côte Malabar, garantie par le massif des Ghauts contre l'humidité que ce vent peut apporter, offrait certainement plus de chances favorables. Aussi, malgré le voyage un peu long que cette détermination exigeait, je résolus de quitter Ceylan pour me diriger vers la côte Malabar, en doublant le cap Comorin.

Je fis venir les instruments de Galle à Colombo, et m'embarquai pour Tellicherry (côte Malabar), port le plus proche de notre petite colonie de Mahé, qui pouvait m'offrir des ressources. La traversée fut fort belle; chemin faisant, je profitai de quelques heures de relâche à Cochin pour y déterminer l'inclinaison magnétique [1].

Tellicherry est un port anglais qui sert principalement à l'expédition, en Europe, des excellents cafés qu'on cultive sur les Ghauts.

J'y arrivai le 20 novembre, et j'eus la bonne fortune d'y trouver une famille de négociants français, la famille Baudry, qui m'accueillit avec le plus grand empressement, et me donna le plus utile concours.

---

[1] J'ai trouvé que l'équateur magnétique pour l'inclinaison passe très-près de Cochin. Cette détermination permettra d'assigner le déplacement de cet équateur depuis les anciennes observations.

Notre petite colonie de Mahé est toute voisine de Tellicherry ; je m'y rendis sans retard. M. Liautaud, notre chargé de service, chef de la colonie, fit tout ce qui dépendait de lui pour aider une expédition française ([1]).

Il s'agissait maintenant du choix de la station. Pour bien comprendre la détermination que j'ai prise, il faut se rappeler la configuration des régions traversées par la ligne centrale dans le sud de l'Inde.

L'Indoustan forme un grand triangle dont la base est au nord, et repose sur la chaîne des Himalayas ; la pointe au sud se termine par le cap Comorin.

Le côté occidental est bordé par la chaîne, à pentes rapides vers la mer d'Arabie (côte de Malabar), mais qui, du côté de l'Orient, fournit d'abord les grands plateaux du centre et s'abaisse ensuite en pentes douces et prolongées vers le golfe du Bengale. Cette grande chaîne subit vers le sud une inflexion très-remarquable à la hauteur de Calicut : elle tourne brusquement à l'est, pénètre dans le continent et vient se relier au massif montagneux des Neelgherries ou montagnes bleues, qui réalise au centre brûlant de l'Inde un ciel, une flore, un climat de l'Europe tempérée. Les Ghauts reprennent ensuite jusqu'au cap Comorin ; mais, entre les Neelgherries et les Ghauts du sud, la dépression est si complète, qu'on a pu relier les deux côtes par une voie ferrée (de Beypoor, près Calicut, à Madras). Or, la zone de totalité passant sur les Neelgherries, je devais les visiter, car elles semblaient offrir des postes bien favorables, mais en même temps il était prudent de demeurer toujours en rapport avec la plaine et de conserver la faculté de se porter là où l'ensemble des informations accuserait les meilleures chances.

L'éclipse approchait, et cette faculté de choisir ne pouvait

([1]) Ce qui a été surtout précieux pour moi à Mahé fut d'y trouver des Indiens parlant le français et les idiomes des régions que j'allais parcourir. J'en attachai deux à mon service.

être conservée qu'à la condition d'agir rapidement, c'est-à-dire d'utiliser la voie ferrée en question et le télégraphe. Voici le plan que j'adoptai :

Pendant ma visite aux Neelgherries, M. Baudry, que j'avais mis au courant de l'observation à faire tous les matins pour apprécier, sur la côte, la transparence du ciel à l'heure de l'éclipse, devait m'envoyer télégraphiquement ces renseignements. Dans la plaine, j'aurais une station semblable.

Quant aux instruments, je les conduirais moi-même à Coïmbatoor, milieu de la voie ferrée et centre de ces opérations ; ils attendraient là leur direction ultérieure. Je m'élèverais ensuite dans les Neelgherries, et, tout en étudiant ces montagnes, je recevrais des données comparatives sur la côte et la plaine, et pourrais ainsi, une dizaine de jours après, me déterminer avec pleine connaissance de cause.

Ce plan s'exécuta exactement, et sans trop de difficultés. Le bagage fut conduit de Calicut à Beypoor par des chars à bœufs. Là, il prit le chemin de fer pour Coïmbatoor où il attendit.

Coïmbatoor est la capitale de la province. J'y rencontrai M. G. Ellis, juge supérieur du district, et frère de M. R. Ellis, secrétaire général de la présidence de Madras, avec lequel j'étais déjà lié d'amitié. M. G. Ellis m'offrit l'hospitalité la plus cordiale, et me servit de tout son pouvoir, qui est fort grand dans la province. Mon arrivée fut immédiatement télégraphiée à Madras ; mais déjà des ordres avaient été envoyés d'Angleterre pour assurer à l'envoyé de la France l'assistance la plus efficace.

J'ajouterai que plus tard, lorsque l'éclipse fut observée, lord et lady Napier nous invitèrent à venir nous reposer à Madras, et nous offrirent, dans la demeure royale de Guindy, l'hospitalité la plus distinguée et la plus affectueuse. Aujourd'hui les pouvoirs de lord Napier sont

expirés, et lady Napier est revenue en Angleterre; mais elle a laissé dans les Indes le souvenir d'une femme accomplie, aussi supérieure par l'élévation de son esprit que par l'inépuisable bienveillance de ses sentiments.

Les choses disposées à Coïmbatoor suivant le plan indiqué, je partis pour Ootacamund, chef-lieu du district montagneux des Neelgherries. La route se fait en trois étapes et par des véhicules spéciaux. Des chars attelés de bœufs qu'on lance au grand trot conduisent de Coïmbatoor à Mattepollium, village situé au pied des montagnes. De Mattepollium à Koonor, c'est la route d'ascension: elle se fait dans une sorte de chaise suspendue et portée par six ou huit Indiens. Cette ascension est pleine de beautés. A mesure qu'on s'élève, le caractère du paysage change constamment, et dans l'espace de cinq à six heures on passe de la nature tropicale aux plus belles scènes alpestres. De Koonor à Ootacamund, la route est carrossable: le trajet se fait en voiture.

Aussitôt mon arrivée à Ootacamund, je me présentai chez M. Breeks, agent du district, qui m'attendait et me fournit les renseignements dont j'avais besoin sur le climat, les moyens de transport, la construction d'un observatoire, etc.

Il a existé autrefois un petit poste météorologique à Ootacamund. Les observations embrassent une dizaine d'années environ et ont été imprimées. Je les consultai et j'y vis, avec une vive satisfaction, que les mois de décembre et janvier sont très-beaux dans les Neelgherries, surtout les matinées, circonstance bien précieuse pour moi. On se rappelle, en effet, que c'était la difficulté d'avoir un ciel très-pur à 8 heures du matin qui m'avait fait abandonner Ceylan et ne me laissait pas encore satisfait de la côte Malabar.

Je me mis aussitôt à parcourir la montagne pour étudier le lever du Soleil en divers points du massif. L'éclipse ap-

prochant, pour gagner du temps, je disposai les choses de manière à utiliser les nuits. Placé dans un fauteuil lié à des bambous et porté par huit Indiens, je pouvais, enveloppé dans mes couvertures, dormir pendant la marche de nuit, accomplie d'un pas rapide, à la lueur de la torche. Arrivé avant le jour au lieu que je voulais étudier, j'assistais au lever du Soleil. La direction du vent, l'état général du ciel, la pureté des régions voisines de l'astre à l'heure de l'éclipse étaient rigoureusement étudiées et notées. Ces études terminées, nous prenions le repas et nous partions pour un autre point. En même temps, je recevais, par le télégraphe et les courriers indiens, des informations journalières sur la côte Malabar, Coïmbatoor et Ootacamund.

Or la comparaison de toutes ces données était incontestablement à l'avantage des Neelgherries. La première partie de mon programme était donc résolue : j'observerais dans ces montagnes. Ma résolution prise, j'envoyai des ordres pour que les instruments fussent amenés de Coïmbatoor à Ootacamund et j'utilisai le temps que ce trajet exigeait pour arrêter le point précis de ma station. Ce choix n'était pas indifférent, comme on va le voir. En effet, dans mes courses à travers ces montagnes, j'avais remarqué qu'au lever du Soleil un vent léger s'élevait toujours du côté de l'Orient et nous amenait un léger rideau de cirrus venant des plaines du Carnatic. Suivant la durée du vent et sa force, ce rideau s'avançait plus ou moins sur nos montagnes.

A Ootacamund, qui est à peu près au centre du massif, il arrivait, deux fois sur trois, que le Soleil n'était pas tout à fait dégagé vers $7^h 30^m$ (heure de l'éclipse); mais jamais le rideau ne s'étendait beaucoup au-dessus du Soleil, et je vis qu'en fixant à 2 kilomètres la hauteur maximum de ces nuages, au-dessus des montagnes, il suffirait de me déplacer de 10 à 15 kilomètres du côté de l'Occident pour rendre favorables presque toutes les matinées. Je choisis

donc en conséquence ma station à l'extrémité nord-ouest du massif, au point où la ligne centrale coupait les derniers sommets.

En résumé, on voit comment la considération de la mousson régnante du nord-est amenait à préférer au nord de Ceylan la côte occidentale de la chaîne des Ghauts; comment les Neelgherries, par leur heureuse situation sur la ligne centrale, leur élévation et leur climat, sollicitaient l'observateur, et enfin comment l'étude attentive de ces montagnes conduisait au point le plus favorable qu'elles pussent offrir.

Je choisis mon poste d'observation sur une montagne au pied de laquelle se trouve le village indien de Shoolor, latitude $11°27',8$, longitude est de Paris $74°22',5$, village formé de quelques misérables cases, et dont les pauvres habitants vivent d'une maigre culture et du travail aux plantations de thé dirigées par les Anglais. Nous vécûmes pendant notre séjour dans une de ces plantations.

Il fallait construire la cabane, faire venir les instruments, les monter et disposer les observations.

Le transport des instruments à travers ces montagnes sauvages, sans routes praticables, parsemées de forêts, offrait de sérieuses difficultés. On ne pouvait songer qu'à un transport à bras d'hommes. Voici comment nous procédâmes. Les caisses furent bridées par des cordes et suspendues à des bambous longs de 3, 4, 5 mètres, suivant l'importance des caisses. Aux extrémités, des bambous beaucoup plus petits, disposés en croix, permettaient aux porteurs de s'y placer sur deux rangs. Les grandes caisses exigèrent une douzaine de porteurs et arrivèrent en parfait état; résultat qui doit être attribué à leur mode de suspension qui amortissait beaucoup les secousses. Au reste, par précaution, les instruments avaient été complétement démontés, noyés dans la rognure de papier fortement tassée, en sorte que les chocs étaient peu à craindre. Le bagage se compo-

sait d'une douzaine de caisses. Il fallut, comme on voit, un nombre considérable de porteurs, et, pour les obtenir et les mettre en mouvement, l'intervention de M. Breeks me fut très-utile.

En même temps, une trentaine de charpentiers et coolies travaillaient à la cabane. Nous la construisîmes avec du bois tiré de la forêt, des nattes et du gazon. J'avais donné le plan et un modèle au maître charpentier indien. Ce modèle facilitait beaucoup les explications, toujours difficiles, malgré nos interprètes, en raison de l'idiome local parlé dans ces montagnes. Pour hâter la construction, j'avais fortement intéressé mes charpentiers à terminer dans un délai fixé. Je les excitais, en outre, par ma présence; aussi, en quelques jours, la cabane fut-elle élevée et mise en état de recevoir les instruments. Ceux-ci commençaient déjà à arriver au pied de la montagne; les caisses les plus lourdes étaient ouvertes, le contenu divisé en plusieurs lots qu'on amenait à bras sur le sommet.

Enfin le 9 décembre, trois jours avant l'éclipse, les instruments étaient montés en place. Or j'étais arrivé le 3 à Shoolor. En une semaine, les caisses avaient été amenées d'Ootacamund, à travers un pays sans routes, l'observatoire érigé, le télescope monté et prêt pour l'observation. Je dois placer ici quelques mots sur la disposition de la cabane et des instruments.

La cabane était entièrement close, excepté du côté de l'Orient où une ouverture étroite et élevée formant porte permettait au télescope de suivre le mouvement du Soleil, du lever jusqu'à 10 heures environ. Les parties de cette ouverture non utilisées par le télescope au moment d'une observation se fermaient par des claies mobiles tenues par des aides. Autour du télescope, j'avais disposé une seconde petite chambre en toile noire qui permettait à l'observateur d'être tout à fait dans l'obscurité, tandis qu'un demi-jour régnait dans le reste de la cabane et permettait aux

assistants d'exécuter leurs instructions. Quant au télescope lui-même, je l'ai déjà décrit au point de vue de la disposition optique; j'ajouterai qu'il était monté en altazimut, sur un pied en fonte; les mouvements étaient commandés par un système de vis de rappel fixé sur un fort chevalet; cette disposition, qui permet de saisir le corps de l'instrument en deux points, donne une grande stabilité. La veille (11 décembre) et à l'heure où le phénomène devait avoir lieu, je répétai avec soin toutes les manœuvres, et assurai surtout le parfait accord entre l'index du chercheur et la fente du spectroscope.

La nuit suivante, veille de l'éclipse, fut très-belle : j'en profitai pour faire quelques observations, vérifier toutes choses, puis je me jetai sur mon lit. A 4 heures, j'étais debout, reposé, et j'ajouterai plein de confiance; je sentais que j'étais prêt. Le capitaine Sargent, officier anglais, qui avait dressé sa tente auprès de la cabane, était aussi sur pied et m'envoyait une tasse de thé chaud préparé par ses Indiens. Il vint bientôt après me voir, et nous admirâmes le ciel, qui était partout d'une pureté parfaite. Mais vers $5^h 30^m$, et quand l'aube était bien accusée, le vent s'éleva comme à l'ordinaire, et un rideau noir menaçant s'avança sur nous. Nous voyions très-bien le Dodabetta dans les nuages. Le capitaine crut que tout était perdu (¹); mais j'avais trop étudié la marche du phénomène pour m'effrayer; je le rassurai et lui prédis que le ciel serait dégagé au moment de l'éclipse. En effet les nuages s'arrêtèrent, et au moment du premier contact le Soleil était tout à fait au-dessus (²). Je suivais l'éclipse dans le chercheur, muni d'un verre extrêmement obscur qui ne donnait qu'une image très-pâle du Soleil et laissait à ma vue toute sa sensibilité.

---

(¹) Le colonel Tennant et Herschel observaient à Dodabetta. Le commencement de la totalité y fut masqué; mais ces messieurs eurent heureusement ensuite une éclaircie dont ils tirèrent un habile parti.

(²) De la station de Dodabetta.

## *L'observation.*

La totalité approchait. Le ciel était d'une admirable pureté. Je m'étais immédiatement tracé un programme, car, l'éclipse totale étant seulement de deux minutes ([1]), on ne pouvait songer qu'à quelques courtes observations, mais tellement choisies qu'elles pussent lever définitivement les doutes qui planaient encore sur la nature de la couronne.

Je devais m'attacher surtout à bien déterminer la véritable nature du spectre coronal, et si, comme je le prévoyais, il présentait les caractères d'un spectre de gaz, déterminer quels sont ces gaz et quels rapports de nature ils présentent avec ceux des protubérances; terminer en examinant si les données de l'analyse spectrale s'accordent avec celles de la polarisation. Mais, avant tout, je devais consacrer une quinzaine de secondes à l'examen de la couronne dans la lunette, pour me former une idée exacte du phénomène et arrêter les points où l'étude spectrale devait porter.

Cependant le Soleil va être complétement éclipsé : il est actuellement réduit à un mince filet lumineux qui bientôt se résout en grains séparés. Je fais tomber le verre obscur de la lunette, et la couronne apparaît dans toute sa splendeur.

Autour de la Lune brillent plusieurs protubérances d'un rose corail qui se détachent sur le fond d'une auréole doucement lumineuse de couleur blanche, mate et comme veloutée.

Les contours de cette couronne sont irréguliers, mais assez nettement terminés. La forme générale est celle d'un

---

([1]) Le calcul donne deux minutes six secondes pour la durée de la totalité à Shoolor.

carré curviligne centré sur le Soleil, et débordant celui-ci d'un demi-rayon dans les parties les plus basses, et de près du double vers les angles. Aucune diagonale n'a la direction de l'équateur solaire. Cette couronne présente une structure très-curieuse dont on peut se servir pour résoudre plusieurs points de théorie. On y distingue plusieurs traînées lumineuses qui, partant du limbe lunaire, vont se rejoindre dans les hautes parties de la couronne. L'apparence est celle d'une ogive ou d'une pétale de fleur de dahlia. Cette structure se répète tout autour de la Lune, et, dans son ensemble, la couronne figure comme une fleur lumineuse gigantesque dont le disque noir de la Lune occuperait le centre.

Je m'arrache à l'extase dans laquelle cet incomparable phénomène m'avait jeté un instant pour exécuter mon programme. J'examine si la couronne présente des différences essentielles au point de contact et au point opposé. Je ne trouve point de différence. Je suis alors quelques instants le phénomène, afin de voir si le mouvement de la Lune va apporter quelques changements importants dans la structure initiale de la couronne; or rien de semblable ne se produit. Ces épreuves me donnent la conviction complète que j'ai devant les yeux l'image d'un objet réel situé au delà de notre satellite, et dont celui-ci découvre les diverses parties par les progrès de son mouvement.

Ayant terminé cet examen, je reviens aux éléments lumineux du phénomène. Ma vue ayant encore toute sa sensibilité, je commence par l'examen du spectre des parties les plus hautes et les moins lumineuses de la couronne. Je place la fente du spectroscope à deux tiers de rayon environ du bord lunaire. Le spectre se montre beaucoup plus vif que je ne m'y attendais à cette distance; résultat qui tient évidemment au grand pouvoir lumineux de l'instrument et à l'ensemble des dispositions adoptées. Ce spectre n'est pas continu; j'y reconnais de suite les raies de l'hy-

drogène et la raie verte dite (1474) [1] : c'est un premier point très-important. Je déplace la fente en restant toujours dans les hautes régions de la couronne : les spectres présentent toujours la même constitution.

Partant d'une de ces positions, je descends peu à peu vers la chromosphère, examinant très-attentivement les changements qui peuvent se produire. A mesure que j'approche de la Lune, les spectres prennent plus de vivacité et paraissent s'enrichir, mais ils restent semblables à eux-mêmes comme constitution générale. Dans les hauteurs moyennes de la couronne, de 3 à 6 minutes d'arc, la raie obscure D se perçoit, ainsi que quelques lignes obscures dans le vert; mais celles-ci sont à la limite de visibilité. Cette observation prouve la présence, dans la couronne, de la lumière solaire réfléchie; mais on sent que cette lumière est noyée dans une émission lumineuse étrangère abondante.

J'aborde alors l'observation très-importante qui doit me donner les rapports spectraux entre la couronne et les protubérances. La fente est placée de manière à couper une portion de la Lune, une protubérance et toute la hauteur de la couronne.

Le spectre de la Lune est excessivement pâle; il paraît dû principalement à l'illumination atmosphérique, et donne une mesure précieuse de la faible part que notre atmosphère peut prendre dans le phénomène de la couronne.

La protubérance donne un spectre très-riche et d'une grande intensité; je n'ai point le temps d'en faire une étude détaillée. Le point capital ici est de constater que les principales raies de la protubérance se prolongent dans toute la hauteur de la couronne, ce qui démontre péremptoirement l'existence de l'hydrogène dans celle-ci.

---

[1] Mon spectroscope portait une échelle très-précise; mais on va voir comment je me suis servi ensuite des raies mêmes d'une protubérance comme échelle.

La raie verte (dite 1474), si vive dans le spectre de la couronne, paraît s'interrompre dans le spectre de la protubérance; résultat très-remarquable. Je donne encore quelques instants pour bien constater la correspondance exacte des raies de la couronne avec les principales raies de l'hydrogène dans les protubérances.

Il ne me reste alors que quelques secondes pour l'étude polariscopique (¹). La couronne présente les caractères de la polarisation radiale, et, ce qu'il faut bien remarquer, le maximum d'effet ne s'observe pas à la base du limbe lunaire, mais à quelques minutes de son bord (²).

J'avais à peine terminé cette rapide constatation que le Soleil réapparaissait.

### *Discussion.*

Lorsqu'il s'agit d'un phénomène aussi complexe que celui de la couronne, il est nécessaire de faire concourir des méthodes variées à son étude; c'est pourquoi j'ai cru indispensable de considérer la couronne au triple point de vue de son aspect, de son analyse lumineuse, de ses manifestations polariscopiques. Discutons ces diverses observations.

Voyons d'abord ce que peut nous apprendre l'examen de la couronne pendant les premiers instants de la totalité.

Nous avons vu que la structure générale de la couronne a persisté pendant la durée de l'éclipse.

On ne pouvait donc admettre ici un effet de l'ordre des phénomènes de diffraction engendré à la surface de l'écran

---

(¹) Pour étudier la polarisation, j'avais une excellente lunette munie d'un biquartz construit très-habilement par M. Prazmowski. Cette lunette, placée sur le télescope et mise en accord avec lui, pouvait être consultée en un instant.

(²) M. Prazmowski a signalé ce fait dans ses excellentes observations polariscopiques de l'éclipse du 17 juillet 1860.

lunaire par des rayons rasant les bords de cet écran. En effet, reportons-nous aux circonstances géométriques d'une éclipse totale. Au moment où la totalité vient de se produire, le disque de la Lune est tangent, en un point, à celui du Soleil, et va en débordant de plus en plus jusqu'au point opposé. La diffraction se produirait donc dans les circonstances physiques les plus différentes aux divers points du limbe lunaire, et une auréole due à cette cause révélerait par sa dissymétrie cette diversité de conditions.

En outre, une auréole de cette nature présenterait un aspect incessamment variable pendant les diverses phases de la totalité. Dissymétrique au début, elle se modifierait avec le mouvement de la Lune et tendrait à prendre une figure semblable autour de notre satellite, quand le disque de celui-ci déborderait également partout celui du Soleil. Enfin, à partir de cet instant, cette auréole repasserait par les phases inverses jusqu'à la réapparition du Soleil.

Or rien de semblable ne se produisit à Shoolor : la structure générale de la couronne resta semblable à elle-même pendant la durée de la totalité ([1]).

Quant à l'hypothèse d'une auréole produite par une atmosphère lunaire, il n'est pas nécessaire de s'y arrêter. On sait aujourd'hui que s'il existe à la surface de notre satellite une couche gazeuse, elle doit être si peu étendue, qu'il lui serait absolument impossible de produire le phénomène grandiose de la couronne.

Notre atmosphère ne pourrait pas davantage être invoquée comme cause du phénomène, mais il est évident qu'elle joue un grand rôle dans les aspects particuliers que la couronne peut présenter en diverses stations, suivant

---

([1]) Il est bien évident toutefois que cette constance d'aspect ne se rapporte qu'à des points de structure générale assez éloignés du Soleil pour n'être point influencés par les variations d'éclairement résultant du déplacement de la Lune relativement aux régions basses et très-lumineuses de la chromosphère.

l'état du ciel en ces stations. Elle agit comme cause modificatrice, mais non productrice.

Passons maintenant aux observations spectroscopiques.

La couronne présente les raies de l'hydrogène dans toute son étendue visible ; en certains points, jusqu'à 12 et 15 minutes de hauteur.

Cette observation est certaine : la précision des échelles spectroscopiques, l'habitude que nous avons de ces déterminations, enfin le soin qui a été pris dans la dernière observation de comparer les raies de la couronne à celles d'une protubérance, dont elles formaient les prolongements rigoureux, ne laissait aucun doute sur ce fait.

Mais si la couronne présente les raies de l'hydrogène, nous devons nous adresser cette question capitale : cette lumière est-elle émise ou réfléchie? C'est la constitution du spectre coronal qui va nous répondre.

Si la lumière de la couronne est réfléchie, cette lumière ne peut avoir qu'une origine solaire : elle provient de la photosphère et de la chromosphère, et son spectre doit être celui du Soleil, c'est-à-dire à fond lumineux avec raies obscures. Or telle n'est point la constitution du spectre coronal ; celui-ci nous présente les raies de l'hydrogène se détachant fortement sur le fond ; après la raie verte (dite 1474), c'est la manifestation qui prime dans le phénomène. Il faut en conclure que le milieu coronal brille par lui-même, en grande partie au moins, et qu'il contient de l'hydrogène incandescent.

Ce premier point est nettement établi.

Mais est-ce à dire que toute la lumière de la couronne soit de la lumière d'émission? Évidemment non ; et, sur ce point, une observation délicate d'analyse spectrale et la polarisation peuvent nous instruire.

En effet, le spectre de la couronne m'a présenté, outre ses raies brillantes, plusieurs raies obscures du spectre solaire ; la raie D et quelques-unes dans le vert. Ce fait accuse la présence de la lumière solaire réfléchie. On pour-

rait demander pourquoi les principales raies fraünhofériennes se réduisent à la ligne D. Il faut remarquer que le spectre coronal, n'étant pas très-lumineux, est surtout perceptible dans sa partie centrale, et que, dans cette partie, les raies C, F, etc., sont remplacées par des lignes brillantes. Dans ces conditions, c'est la ligne D qui restait la seule importante ; aussi est-ce sur elle que j'avais dirigé surtout mon attention. Quant aux lignes plus fines, elles étaient beaucoup plus difficiles à apercevoir, fait qui s'explique très-naturellement par l'ouverture assez large que j'avais été obligé de donner à la fente du spectroscope.

La constatation des raies fraünhofériennes dans le spectre de la couronne est délicate; elle n'a pas été obtenue par les autres observateurs. Ce fait s'explique, et par la grande pureté du ciel à Shoolor, et par la puissance de mon instrument. Je ne doute pas que l'observation ne soit confirmée par les astronomes qui se trouveront dans des conditions aussi favorables.

La présence de la lumière solaire réfléchie dans le spectre de la couronne a une grande importance : elle montre la double origine de cette lumière coronale; elle explique des observations de polarisation qui paraissaient inconciliables [1]; mais surtout elle fait comprendre comment, la lumière solaire formant en quelque sorte le fond du spectre de la couronne, on a pu croire ce spectre continu, et l'on sait que cette circonstance a été jusqu'ici le grand obstacle qui s'opposait à ce qu'on considérât la couronne comme étant de nature entièrement gazeuse. Les phénomènes de polarisation présentés par la couronne sont, comme effet dominant, ceux de la polarisation radiale; ce qui montre que la réflexion a lieu principalement dans la

(1) Si l'on consulte l'histoire des éclipses, on verra que les observateurs ont obtenu souvent des résultats contraires, ce qui avait jeté ce genre d'observations dans une sorte de discrédit; mais si l'on discute ces observations en tenant compte de la double nature de la lumière de la couronne et des effets de notre atmosphère, on pourra lever la plupart des difficultés.

couronne, et que celle qui peut se produire dans notre atmosphère n'est que secondaire. La polarisation s'accorde donc ici avec mon observation des raies fraünhofériennes ; mais, pour que l'accord soit complet, il faut que l'analyse polariscopique puisse nous montrer, comme l'analyse spectrale, que la lumière de la couronne n'est que partiellement réfléchie. C'est précisément ce qui arrive. Nous avons vu, en effet, que, près du limbe de la Lune, où la lumière coronale est la plus vive, la polarisation paraît moins prononcée qu'à une certaine distance. C'est que, dans ces régions inférieures, l'émission est si forte qu'elle masque la réflexion, et que celle-ci n'apparaît avec ses caractères propres que dans les couches où elle peut reprendre une certaine importance relative.

Ainsi les deux analyses spectrale et polariscopique bien interprétées s'accordent sur cette double origine de la lumière coronale, et toutes les observations se réunissent pour démontrer l'existence de ce milieu circumsolaire.

Ce milieu se distingue, et par sa température et par la densité, de la chromosphère, dont la limite, en outre, est parfaitement tranchée, ainsi que le témoignent tous les dessins des protubérances et de la chromosphère. Il y a donc lieu de lui donner un nom. Je propose celui d'*enveloppe* ou d'*atmosphère coronale*, pour rappeler que les phénomènes lumineux de la *couronne* lui doivent leur origine.

La densité de l'atmosphère coronale doit être excessivement faible. En effet, on sait que le spectre de la chromosphère dans ses parties supérieures est celui d'un milieu hydrogéné excessivement raréfié ; or comme le milieu coronal, d'après les indications spectrales, doit être infiniment moins dense encore, on voit à quelle rareté ce milieu doit atteindre. Cette conclusion est encore corroborée par les observations astronomiques. La science a enregistré le passage de comètes à quelques minutes seulement de la

surface du Soleil; ces astres ont dû traverser l'atmosphère coronale, et cependant, malgré la faiblesse de leur masse, ils ne sont pas tombés sur le Soleil.

J'ajouterai ici, touchant la constitution de l'atmosphère coronale, quelques idées qui ne découlent pas d'une manière rigoureuse de mes observations, mais qui me paraissent très-probables et sur lesquelles, du reste, l'avenir pourra prononcer.

J'ai dit, à propos des observations dans la lunette, que la couronne s'était présentée à Shoolor avec une forme à peu près carrée, et qu'on y distinguait comme de gigantesques pétales de fleur de dahlia. Il est de fait qu'à chaque éclipse la figure de la couronne a varié; souvent elle s'est présentée avec les apparences les plus bizarres. Je dirai tout d'abord que ce milieu, incontestablement reconnu maintenant, et que je propose de nommer l'*atmosphère coronale*, ce milieu, dis-je, ne représente fort probablement pas toute l'auréole que nous apercevons pendant les éclipses totales. Il est très-admissible, suivant les idées de M. Faye, que des portions d'anneaux ou des traînées de matière cosmique deviennent alors visibles et viennent ainsi compliquer la figure de la couronne. Il appartiendra aux futures éclipses de nous instruire à cet égard; mais, en se bornant même au milieu coronal, il est incontestable qu'il se présente avec des formes singulières et qui rappellent bien peu l'idée qu'on se forme d'une atmosphère en équilibre. Or je suis porté à admettre que ces apparences sont produites par des traînées de matière plus lumineuse et plus dense, amenée des couches inférieures et sillonnant ce milieu tourmenté. Les jets protubérantiels, qui vont porter l'hydrogène à de si grandes hauteurs, doivent avoir une part importante dans ces phénomènes. Il y aura à examiner en outre si le Soleil, qui exerce une action si manifeste sur les comètes, ne peut pas avoir une influence particulière sur ce milieu coronal dont la densité est tout à fait comparable à celle des milieux cométaires.

# ÉCLIPSE DU 12 DÉCEMBRE 1871

## OBSERVÉE A SHOOLOR (NEELGHERRIES), PAR M. J. JANSSEN.



Il est donc très-probable que l'atmosphère coronale, comme la chromosphère, est très-tourmentée, et qu'elle change de figure assez rapidement, ce qui expliquerait comment elle s'est présentée sous des apparences différentes chaque fois qu'elle a pu être observée.

En résumé, j'ai pu constater à Shoolor, par des observations certaines et concordantes, que la couronne solaire présente les caractères optiques du gaz hydrogène incandescent; que ce milieu très-rare s'étend à des distances très-variables du Soleil, depuis un demi-rayon de l'astre environ jusqu'au double en certains points, ce qui donnerait des hauteurs de 80000 à 160000 lieues de 4 kilomètres; mais je ne donne ces chiffres que comme résultats d'une observation, et non comme définitifs. Il est bien certain d'ailleurs que la hauteur de la couronne doit être incessamment variable.

Ce résultat semble faire faire un pas considérable au problème général de la couronne. Si nos émules étrangers n'ont pas obtenu un résultat aussi décisif (¹) que celui de la mission française, je crois qu'il faut l'attribuer à la pureté tout exceptionnelle du ciel dans la station que j'avais choisie avec tant de soins, et aussi à l'ensemble des dispositions optiques, qui ont donné au phénomène lumineux qu'il s'agissait de saisir, une puissance exceptionnelle (²).

---

(¹) M. Respighi a fait à Poodookotah de belles observations purement spectroscopiques qui confirment les miennes; seulement il a trouvé une hauteur de couronne beaucoup plus petite, ce qui me paraît tenir au pouvoir lumineux plus faible de son instrument.

(²) Ce travail étant un Rapport sur mes observations, je n'ai pu y analyser les travaux des autres observateurs. Il y aurait à citer plus particulièrement l'importante remarque de M. Lockyer sur la structure nébulaire de la couronne; les photographies du colonel Tennant, l'observation du capitaine Fyers sur le renversement du spectre, celles de Jafna sur la polarisation coronale, etc.

# CONSIDÉRATIONS SUR LA DÉSAGRÉGATION DES ROCHES. — AUGMENTATION DE VOLUME DANS LA CRISTALLISATION;

Par M. Fréd. KUHLMANN.

---

Dans le but de découvrir les causes qui contribuent à la destruction de nos monuments, j'ai fait, en 1839, une étude approfondie des efflorescences des murailles, attribuées communément à la nitrification, à l'occasion d'une discussion judiciaire qui s'était élevée lors de la réception de travaux neufs de construction. J'ai constaté que des efflorescences abondantes observées sur des murs en briques étaient dues à du carbonate et à du sulfate de soude, et non à des nitrates dont la production habituelle n'est que subséquente et partielle, et que ces sels de soude provenaient de la soude qui existe naturellement dans la pierre à chaux des diverses époques de formation.

Cette étude m'a conduit à examiner l'influence de la soude ou de la potasse sur la nature des chaux, sur leur caractère plus ou moins hydraulique, par la formation de silicates. Telle a été aussi l'origine de mes recherches sur les silicates alcalins solubles et sur leurs applications dans la consolidation des constructions; et dès le début de ces diverses recherches j'ai exposé les motifs qui prescrivent pour ces applications l'emploi du silicate de potasse de préférence au silicate de soude, dont les sels sont efflorescents.

C'est avec raison que je redoutais l'influence des sels de soude; car, dans les constructions en briques, j'ai remarqué toujours que, même en quantités minimes, ils exercent, indépendamment de la gelée, une influence funeste, et que, partout où l'humidité peut pénétrer dans les murailles par les fentes des murs non garantis par des feuilles métal-

liques ou des pierres imperméables, ils en amènent la destruction en peu d'années, à une profondeur de 60 à 80 centimètres, suivant que les maçonneries sont plus ou moins perméables. Ce que ces phénomènes présentent d'extraordinaire, c'est que des traces de carbonate de soude, provenant de la chaux qui a servi aux constructions, puissent amener à la longue des effets de désagrégation aussi considérables et dont il est très-difficile d'arrêter les progrès. Aujourd'hui mes études sur la force cristallogénique m'ont permis de me rendre compte de la succession des réactions qui y donnent lieu.

J'ai fait voir que, lorsque des corps solides et insolubles se trouvent suspendus au milieu des dissolutions salines susceptibles de cristalliser, ces corps sont mis en mouvement au moment de la formation des cristaux et sont disposés de manière à leur faire affecter des figures variées, selon la nature du sel, de telle sorte que, si le corps solide se trouve être de l'émail et si la cristallisation s'opère sur une feuille de verre, la poudre d'émail s'y dépose sous forme de fleurages variés, que l'on peut fixer à sa surface par la chaleur d'un four à moufle.

Il y a là, sans aucun doute, le développement d'une certaine force physique; mais il y a loin de cette force à celle qui détruit les murailles de nos monuments.

La cause de cette destruction est attribuée principalement à l'augmentation de volume que subit l'eau en se congelant; si, par infiltration, cette eau a pénétré dans des murailles poreuses, elle doit contribuer en hiver à leur désagrégation. Certes, c'est là une cause principale de la destruction en question, et le mot « froid à pierre fendre » trouve ici son application.

Tout le monde connaît l'efficacité de la gelée pour la division des roches et des terres labourées; mais à cette cause de désagrégation il est impossible de ne pas en joindre une autre d'une influence non moins puissante, et

cette cause, je la trouve dans l'existence des matières salines agissant par augmentation de volume au moment de leur cristallisation. Vauquelin a prouvé, dès 1792, que le sulfate de soude en cristallisant augmentait de volume, et, en 1823, M. Brard mit à profit cette augmentation de volume, pour constater la plus ou moins grande résistance que les pierres présentent à l'effet de la gelée.

J'ai voulu m'assurer s'il s'agit ici d'un phénomène particulier au sulfate de soude, par l'examen d'un grand nombre de sels, au point de vue d'un changement de volume qui peut se produire lors de leur cristallisation. Il est résulté de ces expériences que tous les sels qui cristallisent avec de l'eau augmentent de volume.

Dans un travail publié en 1855, j'ai mis en relief l'influence des basses températures sur les dispositions de mes tableaux cristallins, et j'ai fait voir que les sels qui cristallisent à l'état anhydre, à la température ordinaire, peuvent retenir de l'eau de cristallisation à basse température et donner des cristaux différents.

J'ai généralisé ainsi un fait observé par M. Mitscherlich : c'est que le chlorure de sodium à 10 degrés au-dessous de zéro peut donner des cristaux prismatiques, contenant 4 équivalents d'eau.

M. Marignac a signalé, depuis, l'existence du carbonate neutre de magnésie, avec 4 équivalents d'eau.

A l'appui de cette fixation de l'eau dans la cristallisation des sels à basse température, je puis citer les résultats analytiques suivants :

Du sulfate de zinc a retenu à une température de 15 degrés au-dessous de zéro 75,50 pour 100 d'eau de cristallisation, au lieu de 44,70 qu'il retient habituellement.

Du sulfate de fer, dont l'eau de cristallisation, à la température ordinaire, s'élève à 45,60, en retient 77,10 pour 100 à basse température.

Le sulfate de cuivre en retient 90,40 pour 100 au lieu de

24,30; le sulfate de soude 81,20 au lieu de 56 pour 100.

Dans les sels ordinairement anhydres du nitrate de plomb, du nitrate de potasse et du nitrate de soude, j'ai pu fixer à 15 degrés au-dessous de zéro 70,40, 87,50 et 90,90 pour 100 d'eau.

Dans toutes ces circonstances, l'augmentation de volume par la cristallisation est en rapport avec la quantité d'eau de cristallisation fixée.

Des études sont encore nécessaires pour distinguer ce qui, dans ces circonstances, constitue de l'eau de cristallisation et de l'eau d'interposition, comme aussi la proportion des équivalents de l'eau susceptible d'entrer en combinaison chimique. Un des exemples les plus frappants de l'augmentation du volume des sels au moment de leur cristallisation est, sans contredit, le plâtre. Lavoisier a déjà exprimé la pensée que le plâtre qui se gonfle en s'hydratant subit une véritable cristallisation. Cette opinion ne saurait être mise en doute lorsque cette hydratation se produit lentement, et, à l'appui, je crois pouvoir citer quelques observations qui me sont personnelles : c'est l'hydratation du sulfate de chaux anhydre sous l'influence graduelle de l'humidité.

J'ai remarqué dans les mines de sel gemme de Villefranque que des couches de sulfate de chaux anhydre, interposées entre les couches de sel exposées au contact de l'air humide dans les galeries, se transformaient peu à peu en sulfate hydraté à cristallisation fibreuse, en subissant un gonflement tel qu'il désagrége la surface des parois creusées dans la masse du sel.

Les mêmes observations sont applicables au sulfate de soude anhydre qui se trouve dans les mêmes circonstances.

Voici un autre exemple de cette augmentation de volume du sulfate de chaux, lors de son hydratation par cristallisation.

Lors d'une visite que je fis, il y a quelques années, dans

la fabrique de produits chimiques de Schöningen, son habile directeur, M. Adolphe Rose, appela mon attention sur un fait qui venait de se produire. Depuis longtemps fonctionnait dans cet établissement une pompe qui servait à aspirer de l'eau saturée de sel, et dans le tuyau d'aspiration il ne s'était jamais déposé que des couches minces de sulfate de chaux anhydre. On observa bientôt que le débit de la pompe diminuait et que la dissolution saline perdait de sa densité; enfin la pompe cessa de fonctionner, et, en sortant les tuyaux d'aspiration, on s'assura que, par suite d'une crevasse produite par quelque circonstance accidentelle, de l'eau douce avait pu pénétrer dans le tuyau, se mélanger avec l'eau salée, et qu'à la place d'une légère incrustation de sulfate de chaux anhydre, il se trouva une couche de sulfate de chaux cristallisée tellement épaisse qu'elle avait intercepté le passage de l'eau salée.

N'y aurait-il pas dans ces deux exemples l'explication de la formation de certains dépôts naturels de sulfate de chaux hydraté?

Dans un mélange de parties égales de ciment Portland et de plâtre sec gâchés avec de l'eau, l'hydratation du plâtre est incomplète. Cette hydratation se complète à la longue par l'humidité de l'air; le mélange se boursoufle, se tourmente et se détache. Il y a sans doute là une action analogue à celle qui a lieu localement lorsque, dans les plâtrages, on emploie du mortier retenant quelques parcelles de chaux non éteinte.

Quoi qu'il en soit, l'augmentation de volume par l'hydratation du sulfate de chaux se remarque aussi dans la préparation de l'hyperphosphate de chaux destiné à l'agriculture : dans cette préparation, le phosphate de chaux naturel est imprégné d'acide sulfurique. Enfin cette augmentation du volume dans la formation des cristaux explique la désagrégation des pyrites exposées à l'air humide, lorsque le bisulfure de fer se transforme en sulfate de fer hydraté.

Nous voyons là une masse minérale, très-compacte et faisant feu au briquet, se désagréger entièrement et tomber en poussière. Il est vrai que, dans ces derniers cas, le gonflement n'est pas seulement déterminé par l'eau qui se fixe, mais encore par l'oxygène de l'air qui se combine avec le soufre et le fer.

Il est donc permis d'attribuer à l'augmentation du volume des sels, lors de leur cristallisation, une partie des effets qui amènent la destruction des monuments et la désagrégation des roches. Comment d'ailleurs expliquer la désagrégation des roches, sans cette intervention, dans les contrées tropicales?

Il y a là quelque chose d'analogue à ce qui se passe dans des vases de terre bouchés après avoir été remplis de dissolutions saturées de sulfate de soude, lesquels éclatent au moment où la cristallisation s'opère. J'ai constaté que le même effet se produit par l'hyposulfite de soude et l'acétate de plomb.

Dans le nord de la France, on fait entrer avec succès, dans les mortiers et les bétons, des cendres de houille. Lorsque dans mes usines on a fait usage de cendres provenant de fours à calciner le sulfate de soude, qui retiennent un peu de ce sulfate, on s'aperçoit bientôt que les mortiers ou bétons sont repoussés et tombent en poussière. Des bétons dans lesquels il était entré de l'oxyde de fer provenant de la combustion des pyrites, et qui retiennent encore un peu de sulfure de fer, se sont gonflés et ont soulevé des murailles très-épaisses. Il y a formation de plâtre hydraté et d'oxyde de fer.

On peut, par contre, constater la diminution du volume des mélanges d'eau et de cristaux hydratés dans des tubes gradués, au fur et à mesure que la dissolution des sels s'effectue. Mes expériences ont eu lieu avec le sulfite de soude, l'hyposulfite de soude, les sulfates de zinc, de cuivre, de fer et de magnésie.

Pour justifier la désagrégation des roches, qui, comme le feldspath, le granit, contiennent des alcalis, il suffit de constater que la différence de température entre le jour et la nuit peut amener une ou plusieurs cristallisations en vingt-quatre heures, avec la même quantité de matières cristallisables, de telle sorte que l'action destructive est continue et explique ainsi à la longue les résultats les plus considérables.

Je suis convaincu que l'influence des sels cristallisables en dissolutions saturées pourrait, dans maintes circonstances, se substituer à l'action des machines pour diviser les roches, notamment les feldspaths et les phosphates naturels destinés à la fertilisation des terres.

## DES CAUSES DE DÉPERDITION DU SODIUM DANS LA PRÉPARATION DE LA SOUDE PAR LE PROCÉDÉ LEBLANC (1);

Par M. A. SCHEURER-KESTNER.

Les expériences que j'ai faites sur le mode de formation de la soude brute et sur la composition des résidus insolubles appelés *charrée* ou *mares de soude* ont établi que la majeure partie des pertes de sodium éprouvées pendant la fabrication doit être attribuée à la formation d'un composé de sodium insoluble ou très-peu soluble. J'ai formulé ainsi qu'il suit les conclusions du Mémoire que j'ai eu l'honneur de soumettre à l'Académie des Sciences, à la séance du 20 juin 1870 :

1° Dans la fusion de la soude brute, il n'y a pas de réduction des sels sodiques en sodium métallique;

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVIII, p. 501; t. LIX, p. 459; t. LXI, p. 640; t. LXX, p. 1352.

2° La plus grande partie des pertes provient des composés insolubles de sodium qui se forment dans les marcs de soude.

Depuis lors j'ai cherché à déterminer sinon la nature même du composé insoluble, du moins les causes qui concourent à sa formation, et les moyens à employer pour en diminuer la production.

Les expériences qui font l'objet de cette Note montrent sur quel point doit se porter l'attention du chimiste qui cherche à réduire à sa limite extrême la quantité de sodium retenu par les marcs de soude.

La pratique a appris, depuis longtemps, combien il est important d'obtenir un produit poreux qui se laisse facilement pénétrer par l'eau. L'emploi d'un excès de calcaire et du charbon [1] servant à la réduction conduit à ce but. En effet j'ai démontré dans une de mes précédentes Communications que, lorsque le sulfate de sodium a été réduit, transformé en sulfure, puis en carbonate par double décomposition avec le carbonate de calcium, la masse en fusion étant devenue pâteuse, c'est la réduction du carbonate de calcium par le charbon qui donne lieu aux petits jets de flamme qui s'élancent de la masse; l'oxyde de carbone résultant de cette réduction s'enflamme au contact de l'air et de la matière en fusion. C'est à ce moment que la soude brute doit être retirée du four, afin que le dégagement d'oxyde de carbone, continuant encore au milieu de la substance pâteuse, alors qu'elle durcit à la surface par suite du refroidissement, y forme les petites cavités auxquelles la soude doit sa porosité. J'ai montré aussi que, si la chaleur a été insuffisante, quoique tout le sulfate de sodium puisse être décomposé, le carbonate de calcium résiste à la réduction. Il en résulte une soude compacte,

---

(1) Par charbon. je désigne de la houille ordinaire qui est employée comme substance réductrice dans toutes les fabriques de soude.

et dont il est difficile de retirer par le lessivage tout le sodium soluble.

Ainsi les premières conditions à remplir pour obtenir de la soude brute se dissolvant facilement consistent à employer un excès de calcaire avec excès de charbon, et à atteindre, sans toutefois la dépasser, la chaleur nécessaire à la réduction du calcaire lui-même par le charbon ; enfin à retirer du four le produit pâteux dès qu'on a pu juger par les jets de flamme de l'oxyde de carbone que la réduction du calcaire a commencé dans la totalité de la masse.

A la vérité, le dégagement d'oxyde de carbone se remarque plus ou moins dès les premiers moments du chauffage dans le four ; mais ce sont des réductions partielles, que des ringardages font disparaître, en opérant le mélange des parties trop chauffées avec des parties plus froides.

Lorsque la soude brute a été préparée suivant ces principes, elle se présente sous forme d'une masse grise remplie de petites cavités de même couleur, et renfermant encore un grand nombre de parcelles de charbon. Dans ces conditions, elle se dissout facilement, et la soude soluble en est enlevée promptement dans l'opération de la lixiviation ; on serait donc porté à croire qu'avec des produits présentant ces caractères physiques on doit obtenir des rendements réguliers ; et cependant il n'en est rien. Il faut en conclure qu'il se forme plus ou moins du composé insoluble du sodium, suivant certaines circonstances à déterminer.

J'écarte de suite, pour ne pas compliquer le problème à résoudre, la part d'action qui pourrait être attribuée aux impuretés et à la composition spéciale des trois matières premières employées : sulfate, craie, charbon. Mes expériences ont été faites sur de la soude brute préparée avec les mêmes matières ; une seule a été entreprise avec

une autre espèce de charbon, afin d'avoir une idée de l'influence qu'exerce sa composition.

On a vu précédemment (*Comptes rendus*, t. LXX, p. 1355) que des marcs de soude analysés par moi renfermaient de 1,42 à 1,84 pour 100 de sodium à l'état insoluble. Ces marcs provenaient de la fabrique de Thann, comme ceux dont les analyses figurent dans cette Note. D'un autre côté, on remarque que les nombres indiqués par différents auteurs varient avec les quantités relatives de calcaire et de sulfate de sodium dont on a fait usage pour la préparation de la soude brute; et que la proportion la plus grande de sodium insoluble dans les marcs répond ordinairement à l'emploi d'un excès plus considérable de calcaire. Les expériences suivantes viennent montrer qu'il en est effectivement ainsi, et que plus on augmente l'excès de calcaire, plus on favorise la perte du sodium dans les marcs.

J'ai tenu à me mettre, pour ces essais, dans les conditions de la fabrication industrielle : c'est pourquoi les expériences ont porté sur des marcs extraits des *lessivages*; et, afin d'obtenir une moyenne vraie, les dosages n'ont été entrepris que sur un échantillon prélevé avec soin et représentant la composition des marcs provenant de 4000 kilogrammes de soude brute. A cet effet, les marcs des 4000 kilogrammes étaient broyés à la meule avec le liquide qu'ils renfermaient.

Deux séries d'essais ont été faites : l'une avec une quantité de calcaire minima, et l'autre avec une quantité maxima.

| | 1re *série*. | 2e *série*. |
|---|---|---|
| Sulfate de sodium..... | 100 | 100 |
| Calcaire............. | 95 | 112 |

L'échantillon moyen retiré du produit broyé était préalablement desséché avec le liquide qu'il renfermait; la dessiccation était achevée à 100 degrés. 10 grammes du produit

ont été analysés de la manière suivante : ils ont été dissous dans l'acide chlorhydrique ; la dissolution filtrée réunie aux eaux de lavage a été neutralisée et précipitée par une dissolution d'oxalate d'ammoniaque ; enfin le liquide séparé du précipité et réuni aux eaux de lavage a été évaporé en présence d'un petit excès d'acide sulfurique destiné à déplacer l'acide chlorhydrique ; le produit desséché a été calciné, et le sulfate de sodium obtenu, pesé, après avoir été purifié par une ou deux dissolutions dans l'eau, suivies de filtration.

*Première série avec 95 pour 100 de calcaire.*

| | Sulfate de sodium obtenu. | Sulfate calculé en sodium | |
|---|---|---|---|
| | | obtenu. | p. 100 de marcs. |
| 1......... | 0,127 | 0,041 | 0,41 |
| 2......... | 0,108 | 0,035 | 0,35 |
| 3......... | 0,126 | 0,041 | 0,41 |
| 4......... | 0,120 | 0,039 | 0,39 |
| 5......... | 0,115 | 0,038 | 0,38 |

La moyenne est de 0,39 de sodium pour 100 parties de marcs desséchés à 100 degrés. Ce chiffre comprend à la fois le sodium insoluble et les petites quantités de sodium soluble qu'ils renferment encore ; on a eu soin de faire faire la dissolution dans les mêmes appareils, c'est-à-dire autant que possible dans les mêmes conditions.

*Deuxième série, avec 112 de calcaire.*

| | Sulfate de sodium obtenu. | Sulfate calculé en sodium | |
|---|---|---|---|
| | | obtenu. | p. 100 de marcs. |
| 1......... | 0,440 | 0,130 | 1,30 |
| 2......... | 0,410 | 0,128 | 1,28 |
| 3......... | 0,440 | 0,130 | 1,30 |
| 4......... | 0,500 | 0,154 | 1,54 |
| 5......... | 0,460 | 0,141 | 1,41 |

La moyenne est de 1,36 de sodium pour 100 parties de marcs desséchés à 100 degrés.

Ainsi il est bien établi par les nombres qui précèdent que le sodium insoluble de marcs de soude a augmenté de quantité avec la proportion du calcaire employé pour la préparation de la soude.

L'essai 5 de la deuxième série a été fait avec des marcs provenant d'une opération pour laquelle on avait employé de la houille, toute différente de celle des essais précédents. Les quatre premiers essais ont porté sur de la soude pour laquelle on a employé de la houille très-maigre, renfermant 10 à 12 pour 100 de cendres; le cinquième avec de la houille très-grasse, renfermant de 18 à 20 pour 100 de cendres. On voit que, malgré des différences essentielles entre les deux qualités de houille, la proportion du sodium insoluble est restée la même. Afin de mettre mieux en lumière l'influence du calcaire, j'ai entrepris des essais comparatifs; la soude brute a été fondue dans les fours à soude, comme de coutume; mais la dissolution a été faite au laboratoire sur un échantillon moyen de 1 kilogramme. Les marcs obtenus ont été traités comme ci-dessus. Les dissolutions faites en petit ne ressemblent pas absolument à celles des bacs de lixiviation; mais comme il ne s'agissait que d'une comparaison entre les résultats donnés par différents mélanges, il n'y avait pas d'inconvénient à opérer au laboratoire, les conditions se trouvant être les mêmes pour tous les essais comparatifs.

| Proportion du calcaire employé p. 100 de sulfate. | Sulfate de sodium obtenu des marcs. | Sodium insoluble p. 100 de marcs. |
|---|---|---|
| 98,0 | 0,192 | 0,59 |
| 102,0 | 0,280 | 0,86 |
| 107,5 | 0,430 | 1,27 |
| 111,0 | 0,440 | 1,30 |

Les résultats consignés dans le tableau ci-dessus sont

concluants : on y voit que la teneur des marcs en sodium insoluble croît sensiblement avec la proportion du calcaire employé pour la soude brute.

La plus grande partie du calcaire en excès se transformant en chaux dans la soude brute, c'est à la présence de ce corps qu'on est porté à attribuer l'opiniâtreté avec laquelle le sodium est retenu par les marcs. Des expériences directes que j'ai faites montrent, de la part de l'hydrate de calcium, une tendance très-prononcée à absorber du sodium lorsqu'il est mis en contact avec une dissolution de carbonate de sodium; ce fait a du reste été observé par tous ceux qui se sont occupés de la préparation industrielle de la soude caustique; ils n'ignorent pas à quel point il faut multiplier les lavages, si l'on veut débarrasser le résidu des dernières traces de soude soluble; mais ces résidus renferment, en outre, une certaine quantité de sodium à l'état insoluble, ou fort peu soluble, que les lavages laissent intacte.

Si l'on fait bouillir une dissolution d'hydrate de sodium avec de l'hydrate de calcium pendant quelque temps, et qu'on lave le résidu hydraté jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus avec l'acide titré un titre supérieur à l'eau de chaux ordinaire, le résidu ne retient pas de sodium, ou du moins n'en renferme-t-il que des traces.

1 kilogramme de soude caustique, ayant 1,12 de densité, a été mis en ébullition avec 500 grammes d'hydrate de calcium; le résidu a été lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage eût le même titre que de l'eau de chaux ordinaire; 10 grammes du résidu, séché à 100 degrés, ont produit $0^{gr},040$ de sulfate de sodium ou 0,13 de sodium pour 100 parties. Cet essai, répété deux fois, a donné les mêmes résultats.

Ainsi, si la chaux possède par elle-même la faculté d'absorber une très-petite quantité de sodium, cette quantité n'est nullement en rapport avec celle que retiennent

les marcs de soude ou le résidu provenant de la préparation de la soude caustique.

Si, au lieu de faire bouillir la chaux avec une dissolution d'hydrate de sodium, on se sert d'une dissolution de carbonate (comme dans la préparation de la soude caustique, ou encore *dans l'opération du lessivage de la soude brute*), les faits observés sont bien différents.

J'ai fait bouillir de l'hydrate de chaux exempt de soude avec une dissolution de carbonate de sodium pur dans l'eau. Cette opération a été répétée à deux reprises; le résidu, lavé jusqu'à ce que le titre de l'eau de lavage soit devenu égal à celui de l'eau de chaux pure, a donné à l'analyse, après dessiccation à 100 degrés :

| | gr | Sulfate de sodium. |
|---|---|---|
| Premier essai....... | 10 | 1,600 |
| Deuxième essai..... | 10 | 1,520 |

Ces nombres correspondent à 4,95 pour 100 de sodium
et 4,75 » »

Il est donc démontré par ces expériences que, lorsque l'on décompose par l'hydrate de chaux les dissolutions de carbonate de sodium, le résidu insoluble qui renferme tout le calcium et tout l'acide carbonique retient une assez grande quantité de sodium, qu'il est impossible de lui enlever par les lavages ordinaires. Le même fait a lieu lorsque l'on dissout dans l'eau de la soude brute. Celle-ci, fabriquée dans les conditions ordinaires, renferme toujours une certaine quantité de chaux caustique qui s'hydrate pendant la dissolution de la soude; on se trouve alors en présence d'hydrate de chaux et d'une dissolution de carbonate de sodium, c'est-à-dire dans les conditions qui permettent au résidu insoluble d'absorber du sodium. On comprend alors que, plus on a employé de calcaire (en d'autres termes, plus la soude brute renferme de chaux), plus aussi les résidus retiennent de sodium insoluble.

Il me reste à montrer dans quelle mesure se fait sentir l'influence de la porosité de la soude brute pendant la lixiviation.

J'ai déjà indiqué que la soude brute qui n'a pas subi une température suffisamment élevée reste compacte et se lessive très-difficilement; les marcs retiennent dans ce cas une quantité de sodium plus grande encore; mais cette nouvelle perte, qui vient s'ajouter à la précédente, n'est à attribuer qu'à la *texture* de la soude.

De la soude brute *mal cuite* a été soumise, en même temps que de la soude brute *bien cuite*, à l'opération de la lixiviation; les résidus des deux opérations ont été desséchés à 100 degrés et analysés; enfin le même essai comparatif a été fait au laboratoire sur des échantillons des deux soudes bien broyés. Comme les deux produits avaient été préparés avec les mêmes matières premières employées en égales proportions, nous devons, si ce que nous avons dit précédemment est juste, trouver le même résultat pour les deux échantillons broyés et des résultats très-différents pour les deux essais faits en grand. C'est ce que l'on observe.

Les marcs de la soude, insuffisamment chauffée (*mal cuite*) et lixiviée en grand, ont produit, après leur dessiccation, 6,38 pour 100 de sulfate de sodium, soit 1,97 pour 100 de sodium; l'autre, lixiviée de la même manière, 4,65 pour 100 de sulfate de sodium, ou 1,44 pour 100 de sodium.

Quant aux échantillons broyés, ils ont donné des résidus à peu de chose près semblables. Les résidus du premier ont produit 2,76 pour 100 de sulfate de sodium, ou 0,85 pour 100 de sodium; ceux du second 2,61 pour 100 de sulfate de sodium, ou 0,80 pour 100 de sodium.

*Conclusions.* — Pour diminuer les pertes du sodium dans les résidus de la lixiviation de la soude brute, il faut diminuer autant que possible la proportion du calcaire; autant, du moins, que le permet la qualité du *sel de soude* qu'on

prépare. (On sait, en effet, que la présence d'une certaine quantité de soude caustique dans les liquides est très-favorable à la production de sels blancs.)

C'est la présence de la chaux dans la soude brute qui occasionne la majeure partie des pertes. La texture de la soude brute, sa porosité, a aussi son importance; mais elle est bien moindre au point de vue des pertes de sodium que ne l'est l'emploi d'une quantité exagérée de calcaire.

En un mot, la soude brute qui donne les meilleurs rendements en sels solubles est celle qui, ayant été suffisamment chauffée, au point de provoquer un fort dégagement d'oxyde de carbone lorsqu'on la retire du four, renferme le moindre excès de calcaire.

## SUR LA CHALEUR DE DISSOLUTION DES SELS;

Par M. J. MOUTIER.

La dissolution d'un corps solide ou liquide dans l'eau est en général accompagnée d'une variation de température. M. Kirchhoff a montré que l'effet thermique est intimement lié à la tension de la vapeur émise par la dissolution, et il a donné une formule qui permet de calculer la chaleur absorbée ou dégagée par la dissolution, lorsque l'on possède une table des tensions de la vapeur fournie par la dissolution aux diverses températures (1). La formule est d'accord avec l'expérience dans le cas des mélanges d'acide sulfurique et d'eau; les expériences de MM. Favre et Silbermann fournissent les quantités de chaleur dégagées

(1) Verdet, *Théorie mécanique de la Chaleur*, publiée par MM. Prudhon et Violle, t. I, p. 320. J'ai donné une démonstration élémentaire de cette formule dans le premier numéro du *Journal de Physique théorique et appliquée*, p. 30.

par la dissolution de l'acide sulfurique dans l'eau, et les expériences de M. Regnault font connaître les tensions de vapeur d'un grand nombre de mélanges de ces deux liquides.

Je me suis proposé de comparer également la théorie avec l'expérience, dans le cas particulier de la dissolution des sels dans l'eau. Les expériences de M. Wüllner fournissent, d'une part, la tension des vapeurs émises par plusieurs dissolutions salines à divers degrés de concentration et à diverses températures; d'autre part, les expériences de M. Person font connaître la chaleur absorbée par la dissolution des mêmes sels dans des conditions analogues.

### *Formule de M. Kirchhoff.*

La formule donnée par M. Kirchhoff est la suivante :

$$dQ = \mathrm{ATVF} \frac{d}{dt} \log \left(\frac{\mathrm{F}}{f}\right) dm,$$

où $dQ$ désigne la chaleur absorbée par l'addition du poids $dm$ d'eau à la température $t$, évaluée en degrés centigrades;

A l'équivalent calorifique du travail ou $\frac{1}{425}$;

T la température absolue qui correspond à $t$ ou $t + 273$;

V le volume spécifique de la vapeur d'eau saturée à la température $t$;

F la tension maximum de la vapeur d'eau à la même température;

log désigne un logarithme népérien (¹).

Il y a deux cas à distinguer dans l'emploi de cette formule, lorsque l'on ajoute une quantité d'eau finie, suivant que $f$ est invariable ou variable à une même température.

---

(¹) Verdet, *loc. cit.*

Le premier cas est celui des dissolutions saturées. Étant donné un poids déterminé d'un corps solide, d'un sel par exemple, on ajoute de l'eau successivement par petites portions, de manière que la dissolution du sel s'effectue à la température constante $t$; la tension $f$ de la vapeur émise par la dissolution saturée est alors invariable. Si l'on désigne par $m_0$ le poids d'eau nécessaire pour dissoudre entièrement le poids M de sel et le transformer en dissolution saturée à la température invariable $t$, la chaleur absorbée dans cette opération est

$$(1) \qquad Q_0 = \text{ATVF}\, m_0 \frac{d}{dt} \log\left(\frac{F}{f}\right).$$

Ensuite, si l'on étend d'eau la dissolution saturée, la tension de vapeur $f$ de la dissolution est alors variable avec la quantité d'eau ajoutée; la chaleur absorbée, lorsque l'on étend à la température $t$ la dissolution saturée d'un poids d'eau égal à $m - m_0$, a pour valeur

$$(2) \qquad Q_1 = \text{ATVF} \int_{m_0}^{m} \frac{d}{dt} \log\left(\frac{F}{f}\right) dm.$$

Dans ces formules, conformément aux principes de la Thermodynamique, les tensions de vapeur F et $f$ sont évaluées en kilogrammes; le volume spécifique de la vapeur V est le volume en mètres cubes d'un kilogramme de vapeur d'eau saturée à la température $t$.

Les expressions de $dQ$, $Q_0$, $Q_1$ se rapportent uniquement à la chaleur consommée par le travail intérieur; il serait facile de tenir compte du travail extérieur. En appelant $v_0$ le volume occupé primitivement par le sel et le liquide, $v_1$ le volume final de la dissolution, la chaleur consommée en travail extérieur est $Ap(v_1 - v_0)$, en appelant $p$ la pression extérieure constante sous laquelle la dissolution s'effectue. La chaleur absorbée par la dissolution se compose donc en réalité de l'expression donnée par

la formule de M. Kirchhoff et du terme $Ap(\nu_1 - \nu_0)$, qui peut d'ailleurs être positif ou négatif; il est aisé de le reconnaître, la valeur de ce dernier terme est en général insignifiante.

### *Expériences de M. Wüllner.*

M. Wüllner a mesuré, à diverses températures, les tensions des vapeurs émises par un certain nombre de dissolutions salines à des degrés divers de concentration; il a formulé les résultats de nombreuses expériences par une loi très-simple [1] :

*La diminution de la tension de la vapeur émise à une même température par une dissolution saline est exactement proportionnelle à la quantité de sel dissoute dans un poids d'eau constant.*

La valeur absolue de cette diminution croît avec la température et peut se représenter d'une manière simple en fonction de la tension de la vapeur d'eau pure. Si l'on désigne par $\Phi$ la tension maximum de la vapeur d'eau pure à la température $t$ évaluée en millimètres de mercure, par $\delta$ la diminution qu'elle éprouve pour chaque unité de poids du sel dissous dans 100 parties d'eau, on a, d'après M. Wüllner, les résultats suivants :

| | |
|---|---|
| Sel marin.......... | $\delta = 0,0061\ \Phi$, |
| Sulfate de soude..... | $0,00236\Phi$, |
| Nitrate de soude..... | $0,00315\Phi + 0,000000907\Phi^2$, |
| Chlorure de potassium. | $0,00390\Phi + 0,000000538\Phi^2$, |
| Sulfate de potasse.... | $0,00383\Phi - 0,000001900\Phi^2$, |
| Nitrate de potasse... | $0,00196\Phi + 0,000001080\Phi^2$. |

Si l'on représente par $\varphi$ la tension en millimètres de

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CIII, p. 529; t. CV, p. 85; t. CX, p. 564. Des extraits de ces divers Mémoires ont été insérés par Verdet dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 497; t. LVI, p. 249; t. LX, p. 245.

mercure de la vapeur émise par une dissolution saline, formée de $m$ parties d'eau pour M parties de sel, on a, d'après la loi citée,

$$\Phi - \varphi = 100 \frac{M}{m} (a\Phi + b\Phi^2),$$

en désignant par $a$ et $b$ les constantes qui figurent dans les formules précédentes. Cette dernière relation peut s'écrire

$$(3) \qquad \frac{\varphi}{\Phi} = 1 - 100 \frac{M}{m} (a + b\Phi).$$

### *Application de la formule de M. Kirchhoff aux expériences de M. Wüllner.*

Considérons d'abord le cas des dissolutions saturées. Le rapport du poids du sel dissous au poids de l'eau $m_0$ nécessaire pour le dissoudre est alors fonction de la température; désignons par $g$ le poids de sel que peuvent dissoudre 100 parties d'eau à la température $t$, on a la proportion

$$\frac{M}{m_0} = \frac{g}{100}.$$

La relation (3) peut alors se mettre sous la forme

$$\frac{\varphi}{\Phi} = 1 - g(a + b\Phi).$$

Si l'on remplace dans l'expression (1) le rapport $\frac{F}{f}$ par son égal $\frac{\Phi}{\varphi}$, $m_0$ par $\frac{100\,M}{g}$,

$$Q_0 = -\frac{100\,M}{g} \text{ATVF} \frac{d}{dt} \log[1 - g(a + b\Phi)].$$

Si l'on suppose $M = 1$, la chaleur absorbée par la dissolution de l'unité de poids de sel à la température $t$ dans le

poids d'eau strictement nécessaire pour obtenir une dissolution saturée est, en développant le calcul indiqué,

$$Q_0 = \frac{100\,\mathrm{ATVF}}{1 - g(a + b\Phi)}\left[(a + b\Phi)\,\frac{1}{g}\,\frac{dg}{dt} + b\,\frac{d\Phi}{dt}\right].$$

Cette expression peut prendre une autre forme. En désignant par L la chaleur d'évaporation de l'eau à la température $t$, on a, d'après le théorème de Carnot,

$$L = \mathrm{ATV}\,\frac{dF}{dt}$$

et, par suite,

$$\mathrm{ATVF} = L\,\frac{F}{\left(\frac{dF}{dt}\right)}.$$

Mais on peut remarquer que F est la tension de la vapeur d'eau en kilogrammes, que $\Phi$ est la même tension en millimètres de mercure,

$$\frac{F}{\left(\frac{dF}{dt}\right)} = \frac{\Phi}{\left(\frac{d\Phi}{dt}\right)},$$

et l'on a finalement

$$(4)\qquad Q_0 = \frac{100\,L}{1 - g(a + b\Phi)}\,\frac{\Phi}{\left(\frac{d\Phi}{dt}\right)}\left[(a + b\Phi)\,\frac{1}{g}\,\frac{dg}{dt} + b\,\frac{d\Phi}{dt}\right].$$

Supposons maintenant que l'on étende d'eau la dissolution saturée à la température constante $t$; désignons par $m - m_0$ le poids de l'eau ajoutée. Le rapport $\frac{M}{m}$ est alors indépendant de la température, et si l'on suppose toujours le poids de sel égal à l'unité, l'expression (2) devient, en tenant compte de la relation (3),

$$Q_1 = 100\,\mathrm{ATVF}\,b\,\frac{d\Phi}{dt}\int_{m_0}^{m}\frac{dm}{m - 100(a + b\Phi)},$$

ou, en intégrant,

$$Q_1 = 100\,\text{ATVF}\,b\,\frac{d\Phi}{dt}\log\frac{m - 100\,(a + b\Phi)}{m_0 - 100\,(a + b\Phi)}.$$

En tenant compte de la valeur de ATVF, trouvée précédemment, on a finalement

$$(5)\qquad Q_1 = 100\,b\,\text{L}\dot{\Phi}\log\frac{m - 100\,(a + b\Phi)}{m_0 - 100\,(a + b\Phi)}.$$

## *Expériences de M. Person.*

M. Person a mesuré avec beaucoup de précision la chaleur latente de dissolution d'un certain nombre de sels; il expose ainsi le principe de sa méthode (¹) :

« Imaginons qu'on dissolve 1 gramme de sel dans un poids d'eau P, que nous supposerons à la même température que le sel. En général, il y aura un refroidissement $\theta - \theta'$; en sorte que, $c$ désignant la chaleur spécifique de la dissolution,

$$(6)\qquad c\,(1 + \text{P})\,(\theta - \theta') = q$$

sera le nombre de calories qu'il faudrait rendre à la dissolution pour compenser le refroidissement. Cette quantité $q$, qui a disparu par le fait de la dissolution, n'est réellement qu'une partie de la chaleur de dissolution : nous l'appellerons *chaleur latente brute.* »

Il convient d'examiner tout d'abord la relation qui existe entre la *chaleur latente brute* et la chaleur de dissolution considérée précédemment, lorsque la dissolution s'opère à une température invariable, en appliquant les principes de la Thermodynamique.

On sait que la chaleur $d$Q nécessaire pour produire une transformation élémentaire d'un corps quelconque est

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXXIII, p. 448.

employée de deux manières : une partie de cette chaleur est consommée par le travail externe et a pour expression $Ap\,dv$, en désignant, comme précédemment, par A l'équivalent calorifique du travail, par $p$ la pression extérieure et par $dv$ l'accroissement de volume éprouvé par le corps; une seconde partie sert à élever la température du corps et à vaincre les résistances intérieures; désignons-la par $d$U :

$$dQ = Ap\,dv + dU. \tag{7}$$

Cette distinction entre les deux termes qui composent $d$Q est due particulièrement à M. Clausius [1]; la quantité U a reçu le nom de *chaleur interne*. La variation de la chaleur interne dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système; la chaleur consommée par le travail externe dépend au contraire de la série des transformations éprouvées par le corps.

Considérons d'abord l'eau et le sel pris séparément à la même température $\theta$, puis supposons la dissolution effectuée et amenée à cette même température $\theta$. On peut passer de l'état initial à l'état final par deux séries distinctes d'opérations :

1° On peut effectuer la dissolution à la température $\theta$ sous la pression constante de l'atmosphère $p$. Soient $q_0$ la quantité de chaleur fournie, $U_1 - U_0$ la variation de la chaleur interne, $v_1 - v_0$ l'accroissement de volume qui résulte de la dissolution; d'après l'équation (7),

$$q_0 = Ap(v_1 - v_0) + U_1 - U_0.$$

---

[1] La fonction U, qui représente la somme de la quantité de chaleur sensible introduite dans le corps et de celle qui a été consommée par le travail intérieur, a été introduite dans la Thermodynamique, en 1850, par M. Clausius (*Théorie mécanique de la Chaleur*, traduite par F. Folie, Mémoire I, p. 34). M. Zeuner (*Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie*) la désigne par le terme *die innere Wärme des Körpers*, que M. Hirn a traduit par l'expression de *chaleur interne* (*Exposition analytique et expérimentale*, p. 143; 1862). M. Clausius a proposé depuis (Mémoire VI, p. 294) les expressions *énergie du corps, contenu de chaleur et d'œuvre du corps*.

2° On peut d'abord effectuer la dissolution *sans variation de chaleur :* la température s'abaisse de $\theta$ à $\theta'$, le volume devient $v' > v_0$ par exemple ; puis on peut porter la dissolution de $\theta'$ à $\theta$, en lui fournissant une quantité $q$ de chaleur, qui est désignée par M. Person sous le nom de *chaleur latente brute :* le volume devient $v_1 > v'$; la pression extérieure est supposée constante dans ces deux parties de l'opération.

Appelons $U' - U_0$, $U_1 - U'$ les accroissements de la chaleur interne dans ces deux parties de l'opération ; on aura, d'après l'équation (7), en remarquant que, dans le premier cas, il n'y a pas variation de chaleur,

$$0 = Ap(v' - v_0) + U' - U_0,$$
$$q = Ap(v_1 - v') + U_1 - U'.$$

On déduit de ces deux équations

$$q = Ap(v_1 - v_0) + U_1 - U_0,$$

et, par suite,

$$q = q_0.$$

Ainsi *la chaleur latente brute est égale à la quantité de chaleur absorbée par la dissolution, lorsqu'elle s'effectue à température constante.*

En réalité, l'expérience a lieu de la manière suivante : l'eau est primitivement à une température $t$, le sel à une température $t'$, différente de $t$; on dissout le sel dans l'eau; la température devient $\theta'$. Pour évaluer la chaleur latente de dissolution, M. Person déterminait la température $\theta$ qui aurait résulté du simple mélange du sel et de l'eau, et il prenait pour chaleur latente de dissolution la valeur de $q$, fournie par l'équation (6). Il est aisé de reconnaître que ce mode d'évaluation de la chaleur de dissolution ne comporte qu'une erreur extrêmement faible.

Il s'agit de montrer que la variation de la chaleur interne du système formé par le sel et l'eau en passant des tempé-

ratures initiales $t$ et $t'$ à la température finale $\theta$ est très-faible. Supposons, en effet, que l'on échauffe l'eau de $t$ à $\theta$; appelons $\Delta Q$ la chaleur dépensée, $w_t$, $w_0$ les volumes du liquide aux températures $t$ et $\theta$, $\Delta U$ la variation de la chaleur interne. D'après la relation (7),

$$\Delta Q = A p (w_0 - w_t) + \Delta U.$$

Appelons de même $\Delta Q'$ la chaleur dépensée pour élever le sel de $t'$ à $\theta$ degrés, $w'_{t'}$ et $w'_0$ les volumes du sel aux températures $t'$ et $\theta$, $\Delta U'$ la variation de la chaleur interne,

$$\Delta Q' = A p (w'_0 - w'_{t'}) + \Delta U'.$$

Mais la température $\theta$ étant déterminée d'après le principe même de la méthode des mélanges,

$$\Delta Q + \Delta Q' = 0,$$
$$\Delta U + \Delta U' = A p (w_t - w_0 + w'_{t'} - w'_0).$$

La variation de la chaleur interne du système est donc de l'ordre de la chaleur consommée par le travail externe, et d'ailleurs la température $\theta$ est intermédiaire entre $t$ et $t'$; les deux termes $w_t - w_0$ et $w'_{t'} - w'_0$ sont de signes contraires.

Ces remarques m'ont paru nécessaires pour justifier entièrement la méthode suivie par M. Person, pour évaluer la chaleur de dissolution dans ses remarquables expériences et faire disparaître les doutes qui pouvaient exister relativement à l'égalité de la chaleur latente brute et de la chaleur véritable de dissolution du sel.

*Comparaison de la théorie avec l'expérience.*

Les expériences de M. Wüllner, comme on l'a vu précédemment, se rapportent à six sels : le sel marin, le sulfate de soude, le nitrate de soude, le chlorure de potassium, le sulfate de potasse et le nitrate de potasse.

M. Person a mesuré la chaleur de dissolution de trois de ces sels, le chlorure de sodium, l'azotate de soude et l'azotate de potasse.

Nous choisirons de préférence l'azotate de potasse pour confronter la théorie avec l'expérience; c'est pour ce dernier sel que les écarts entre les tensions de vapeurs, calculées par la formule empirique de M. Wüllner, et les tensions observées directement, sont les plus faibles.

Les résultats obtenus par M. Person pour la chaleur de dissolution de l'azotate de potasse dans l'eau sont contenus dans le tableau suivant :

| $m$ | $\theta$ | $q$ | $q_0$ | VALEUR MOYENNE DE $q_0$. |
|---|---|---|---|---|
| 20 | 19,683 | 80,53 | 85,06 | 86,38 |
| Id. | 5,707 | 86,39 | 87,70 | |
| 10 | 23,629 | 77,62 | 81,06 | |
| Id. | 23,887 | 75,83 | 79,42 | 80,48 |
| Id. | 5,489 | 80,15 | 80,97 | |
| 5,5 | 30,209 | 68,85 | 72,27 | |

$m$ désigne le poids de l'eau employée pour dissoudre un poids de sel égal à l'unité;

$\theta$ la température commune au sel et à l'eau, supposés à l'état de mélange;

$q$ la chaleur de dissolution calculée d'après l'équation (6);

$q_0$ la chaleur de dissolution ramenée à zéro.

La formule de réduction est fort simple : en appelant $c$ la chaleur spécifique de la dissolution, et $k$ la chaleur spécifique du sel à l'état solide, on a évidemment

$$q_0 + c(1 + m)\theta = (k + m)\theta + q.$$

On peut laisser de côté la dernière des valeurs de $q_0$; la quantité d'eau 5,5, qui suffit à dissoudre l'unité de poids

du sel à 30 degrés, serait insuffisante pour dissoudre le même poids de sel à zéro.

Les expériences de M. Wüllner, sur les tensions des vapeurs émises par les dissolutions de salpêtre, ont eu lieu entre 38 et 100 degrés; elles se rapportent à des dissolutions qui renfermaient 5, 10, 15, 20, 25, 30 pour 100 de sel. La formule (3), donnée par M. Wüllner pour représenter la diminution $\delta$ de la tension de la vapeur, ne s'applique donc correctement qu'aux températures supérieures à 38 degrés; nous supposerons la formule exacte au-dessous de 38 degrés, et nous nous proposerons de reconnaître si cette formule donne des résultats d'accord avec l'expérience à la température de la glace fondante.

Les éléments du calcul sont les suivants :

1° Dans la formule de M. Wüllner, relative aux dissolutions de salpêtre,

$$a = 0,00196, \quad b = 0,00000108.$$

2° D'après les expériences de M. Regnault, à la température de la glace fondante,

$$L = 606,5, \quad \Phi = 4,6, \quad \frac{d\Phi}{dt} = 0,34.$$

3° D'après les expériences de Gay-Lussac, les poids d'azotate de potasse dissous dans 100 parties d'eau, aux températures voisines de zéro, sont donnés par le tableau suivant :

| Températures. | Poids d'azotate de potasse dissous dans 100 parties d'eau. |
|---|---|
| 0° | 13,32 gr |
| 5,01 | 16,72 |
| 11,67 | 22,23 |

Par conséquent $g = 13,32$. L'accroissement de poids du sel dissous pour une élévation de température de 1 degré a pour valeur moyenne entre les températures zéro

et 5,01

$$\frac{\Delta g}{\Delta t} = \frac{3,4}{5,01} = 0,678.$$

Pour obtenir la valeur du rapport $\frac{dg}{dt}$, j'ai supposé entre $g$ et $t$ une relation parabolique de la forme

$$g = h + kt + lt^2.$$

Les constantes ont été déterminées au moyen des trois observations précédentes ; on trouve

$$g = 13,32 + 0,6148\,t + 0,01274\,t^2,$$
$$\frac{dg}{dt} = 0,6148 + 0,02548\,t,$$

de sorte qu'à la température de la glace fondante la valeur de ce rapport est

$$\frac{dg}{dt} = 0,6148,$$

nombre un peu inférieur à la valeur moyenne $\frac{\Delta g}{\Delta t}$.

En appliquant ces données au calcul des expressions (4) et (5), on trouve finalement pour la chaleur absorbée à zéro, par la dissolution de l'unité de poids d'azotate de potasse dans la quantité d'eau strictement nécessaire pour obtenir une dissolution saturée,

$$Q_0 = 76,56.$$

Le poids d'eau employé pour dissoudre le sel à zéro a une valeur $m_0$ facile à calculer :

$$m_0 = \frac{100}{g} = \frac{100}{13,32} = 7,575.$$

Si l'on étend la dissolution de manière que le poids de l'eau soit finalement égal à dix fois le poids du sel, il faut supposer dans la formule (5) $m_0 = 7,575$, $m = 10$, pour

obtenir la chaleur absorbée dans cette opération; on trouve alors

$$Q_1 = 0,08.$$

Si l'on étend la dissolution saturée à zéro, de manière que le poids de l'eau soit finalement égal à vingt fois le poids du sel, il faut supposer dans la même formule

$$m_0 = 7,575, \quad m = 20,$$

pour obtenir la chaleur absorbée dans cette opération; dans ce cas

$$Q'_1 = 0,30.$$

On a

$$Q_0 + Q_1 = 76,64$$
$$Q_0 + Q'_1 = 76,86.$$

Le premier de ces nombres représente donc la chaleur absorbée par la dissolution à zéro du salpêtre dans dix fois son poids d'eau; il diffère du nombre 80,48, fourni par les expériences de M. Person, de

$$80,48 - 76,64 = 3,84.$$

Le rapport de la différence à 80,48 est

$$\frac{3,84}{80,48} = 0,047 < 0,05.$$

Le nombre calculé pour la chaleur de dissolution ne diffère donc dans ce cas de la valeur observée que d'environ 0,05 de cette dernière valeur.

La seconde valeur calculée 76,86 offre un écart plus considérable par rapport à la valeur observée 86,38 :

$$86,38 - 76,86 = 9,52,$$
$$\frac{9,52}{86,38} = 0,11.$$

Le coefficient $b$ de la formule (3) est manifestement trop faible. Il en est généralement ainsi dans les formules.

empiriques de M. Wüllner; dans le cas du chlorure de sodium par exemple, $b$ est nul; la chaleur $Q_1$ absorbée par l'addition de l'eau à une dissolution déjà formée de sel marin doit être par conséquent nulle : or les expériences de M. Person [1] établissent nettement que la *dilution* d'une dissolution de sel marin est accompagnée d'un abaissement notable de température. Dans le cas du sulfate de potasse, $b$ est négatif dans les formules de M. Wüllner; la dilution d'une dissolution de ce sel devrait alors être accompagnée d'une élévation de température; je ne connais pas d'expériences à ce sujet. De nouvelles expériences seraient sans doute nécessaires pour élucider cette question de la dilution des dissolutions salines.

En résumé, si l'on tient compte des difficultés que présente la détermination des chaleurs de dissolution des sels, au moyen des tensions de vapeur, l'accord entre la théorie de M. Kirchhoff et les expériences connues peut paraître satisfaisant dans le cas de la dissolution de l'azotate de potasse, et l'on verra, je l'espère, dans les résultats qui précèdent, une nouvelle confirmation de la théorie de M. Kirchhoff.

## RECHERCHES SUR LA NATURE DU COMPOSÉ SULFURÉ QUI MINÉRALISE LES EAUX THERMALES DES PYRÉNÉES, ET SUR LES EFFETS QUE LA DILUTION PRODUIT SUR LES SOLUTIONS DE SULFURES ALCALINS;

PAR M. E. FILHOL,
Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Toulouse.

M. Béchamp a publié, dans le tome XVI des *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, un Mémoire relatif à

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 453.

l'action que l'eau exerce sur les sulfures alcalins. Les principales conclusions de ce travail sont les suivantes :

1° Si l'on traite du sulfure de calcium par une petite quantité d'eau distillée, le sulfure se décompose comme l'indique l'équation

$$2\,CaS + 2\,HO = CaO + HO + CaHS,$$

c'est-à-dire qu'il se produit un précipité d'hydrate de chaux, tandis que du sulfhydrate de sulfure de calcium reste en dissolution. Cependant, si la quantité d'eau distillée est suffisante pour dissoudre l'hydrate de chaux, tout se dissout, et l'on peut croire que le sulfure de calcium lui-même est contenu dans la liqueur, tandis qu'on n'a en réalité qu'un mélange d'hydrate de chaux et de sulfhydrate de sulfure de calcium.

2° Que si la solution de sulfhydrate de sulfure de calcium est additionnée d'une quantité considérable d'eau, le sulfhydrate de sulfure lui-même se décompose en agissant sur l'eau de manière à produire de l'acide sulfhydrique et de l'hydrate de chaux :

$$CaS, HS + 2\,HO = CaO, HO + 2\,HS.$$

3° Que le sulfure de magnésium est décomposé de la même manière [1].

4° Que les sulfures de potassium et de sodium peuvent entrer en dissolution sans se décomposer, lorsqu'on n'emploie pas une grande quantité d'eau, tandis qu'au delà d'une certaine dilution le monosulfure cesse d'exister et subit des transformations analogues à celles qu'éprouvent les sulfures de calcium et de magnésium.

---

[1] M. Pelouze avait déjà signalé la décomposition par l'eau des sulfures de calcium et de magnésium et prouvé que, si l'on mêle à une dissolution de monosulfure de sodium une dissolution d'un sel de chaux ou d'un sel de magnésie, il se précipite de l'hydrate de chaux ou de l'hydrate de magnésie, tandis qu'il reste en dissolution un sulfhydrate. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VII.)

5° Que plusieurs eaux minérales que l'on considère comme contenant soit du sulfure de sodium, soit du sulfhydrate de sulfure ne contiennent en réalité que de l'acide sulfhydrique et de l'hydrate de soude.

« Il est hors de doute, dit M. Béchamp, que, dans le cas où le monosulfure de calcium a été traité par une quantité d'eau suffisante pour qu'il ne se produise pas un précipité d'hydrate de chaux, les éléments du monosulfure sont en présence au sein du liquide, et l'analyse est impuissante pour déceler leur véritable état de combinaison. »

Il est certain que le composé sulfuré contenu dans les eaux minérales froides, riches en sulfate de chaux, a souvent pour origine la réduction par une matière organique d'un peu de sulfate de chaux. Ces eaux doivent donc tenir en dissolution les éléments du sulfure de calcium, car la quantité d'eau est assez grande pour que tout reste dissous. Une eau de ce genre se comporterait avec les sels de zinc, de manganèse, etc., comme si elle contenait du sulfure de calcium, si elle ne tenait pas en dissolution de l'acide carbonique ; mais j'ai constaté que le plus ordinairement les eaux sulfurées calciques renferment une quantité d'acide carbonique suffisante pour décomposer le sulfure alcalin ; aussi donnent-elles pour la plupart un précipité de sulfure d'arsenic, quand on y verse une solution d'acide arsénieux.

Pour appuyer sa manière de voir, M. Béchamp a recours à des considérations déduites de l'analogie et à des expériences que je vais rappeler rapidement. Le savant professeur de Montpellier compare la décomposition des sulfures en sulfhydrates et en oxydes hydratés à la décomposition que l'eau fait subir aux sels de bismuth et d'antimoine en sels basiques qui se précipitent et en sels acides ou même en acides libres qui restent en dissolution. Il rapproche des faits précédents la décomposition des chlorures de magnésium, d'aluminium, dont les solutions, quand on

les fait évaporer, laissent dégager de l'acide chlorhydrique et donnent un résidu de magnésie ou d'alumine; il rappelle en outre les expériences de H. Rose sur le dédoublement que le borax et le silicate de soude semblent subir sous l'influence d'une grande quantité d'eau, en acide borique ou silicique hydraté et en hydrate de soude, et il en conclut qu'il n'est pas permis d'inscrire des borates ou des silicates dans les eaux minérales.

A ces preuves, tirées de l'analogie, M. Béchamp en ajoute d'autres qui se déduisent de l'action que le nitroprussiate de soude exerce sur les solutions de sulfures alcalins, suivant qu'elles sont plus ou moins étendues d'eau.

Les recherches de M. Playfair nous ont appris que le nitroprussiate de soude produit dans les solutions de sulfures métalliques une magnifique coloration pourpre qui apparaît instantanément dans les solutions concentrées.

Certaines dissolutions de sulfhydrates de sulfures, sans excès d'acide sulfhydrique, peuvent aussi, suivant M. Béchamp, se colorer en pourpre [1].

M. Béchamp rapporte une série d'expériences qui lui ont prouvé :

1° Que la coloration des solutions de sulfure par le nitroprussiate varie pour des concentrations variables du réactif;

2° Que la coloration varie aussi avec la dilution croissante de la dissolution de sulfure.

A mesure que la quantité d'eau augmente, la coloration passe du pourpre au violet, puis au bleu. En second lieu, la coloration cesse de se manifester, après avoir cessé d'être instantanée. En troisième lieu, enfin, une dissolution très-diluée de sulfure ne se colore plus.

---

[1] Ce fait prouve que la réaction dont il s'agit ne suffit pas pour distinguer un monosulfure d'un sulfhydrate.

L'addition d'une plus grande quantité de nitroprussiate a pour effet de faire apparaître la couleur pourpre dans des liqueurs où elle ne se fût pas montrée avec des quantités moindres de réactif. Enfin l'addition d'un peu de potasse ou de soude caustique détermine la coloration instantanée en pourpre dans des dissolutions étendues, qui seraient restées incolores ou se seraient colorées plus ou moins lentement en violet ou en bleu, sous la seule influence du nitroprussiate.

M. Béchamp, ayant fait des essais comparatifs avec des solutions de monosulfure de sodium et de sulfhydrate de sulfure, a vu :

1° Que, toutes choses égales d'ailleurs, la coloration avec le sulfure simple se conserve avec sa nuance propre au moins dix fois plus longtemps qu'avec le sulfhydrate;

2° Qu'une dissolution contenant moins de $0^{gr},0587$ de sulfure de sodium par litre ne se colore plus par le nitroprussiate, ou que du moins on ne parvient à saisir quelque coloration que dans l'épaisseur de la masse, encore cette coloration est-elle fugitive.

On peut se demander, ajoute M. Béchamp, si, lorsque le réactif ne produit plus de coloration, cela ne tiendrait pas à ce que les liqueurs sont trop étendues et à ce que l'on a atteint la limite réelle de la sensibilité.

Or, si une solution de sulfure de potassium trop diluée pour se colorer immédiatement en pourpre par le nitroprussiate se colore instantanément, quand on y ajoute de la potasse ou de la soude caustique, n'est-on pas autorisé à conclure que la cessation de coloration ne marque pas la limite de la sensibilité du réactif et de la réaction, et que si celle-ci n'a plus lieu, ce n'est pas parce que la quantité de sulfure est trop diminuée pour que la coloration soit encore visible, puisque, le poids du sulfure étant resté le même, une addition de potasse suffit pour provoquer aussitôt le développement de la couleur pourpre?

M. Béchamp établit enfin que, quand il s'agit de sulfures sans excès d'acide sulfhydrique, la coloration dominante est la pourpre. La coloration est au contraire violette quand on agit sur des sulfhydrates de sulfures.

En résumé, suivant sa manière de voir, les monosulfures de potassium ou de sodium peuvent être dissous par l'eau sans subir de décomposition, s'ils sont en quantité suffisante; mais, si l'on ajoute à une dissolution concentrée de l'un de ces sulfures une quantité d'eau graduellement croissante, il se produit d'abord du sulfhydrate de sulfure et de l'hydrate alcalin, ce qui est démontré par la coloration violette ou bleue que produit le nitroprussiate, au lieu de la coloration pourpre qui est caractéristique du monosulfure. Si la proportion d'eau est encore plus grande le sulfhydrate cesse d'exister, et la liqueur ne contient plus que de l'acide sulfhydrique et un hydrate alcalin. Lorsqu'une solution contient moins de $0^{gr},060$ de sulfure de sodium par litre, le nitroprussiate de soude est impuissant à l'accuser. Quand il s'agit du sulfure de calcium, une liqueur qui contient moins de $0^{gr},036$ de sulfure de calcium par litre n'est plus colorée par le nitroprussiate, et doit par conséquent être considérée comme tenant en dissolution, non du sulfure de calcium, mais de l'acide sulfhydrique et de l'hydrate de chaux.

M. Béchamp conclut de ce qui précéde que les eaux d'Amélie-les-Bains et de Bonnes ne contiennent pas de sulfure de sodium actuellement formé, mais bien de l'acide sulfhydrique et de l'hydrate de soude.

Je me propose de démontrer dans ce Mémoire qu'on peut opposer aux expériences de M. Béchamp plusieurs expériences qui autorisent à penser que les sulfures de potassium et de sodium ne sont pas décomposés par l'eau, et que, par conséqnent, on peut admettre leur existence dans les eaux d'Amélie-les-Bains et dans celles de Bonnes.

Comme on a pu le voir, les preuves que M. Béchamp a

fait valoir à l'appui de son opinion sont de deux sortes, savoir :

1° Preuves déduites de l'analogie ;

2° Preuves déduites de l'expérience directe.

Je vais les discuter successivement.

La preuve que M. Béchamp déduit de la considération de ce qui a lieu quand les chlorures de magnésium ou d'aluminium sont décomposés par l'eau n'a pas, à mon avis, une grande importance, car les hydrates de magnésie et d'alumine sont insolubles, tandis que les hydrates de potasse et de soude sont solubles ; d'autre part, les chlorures de potassium et de sodium ne sont pas décomposés par l'eau, tandis que ceux de magnésium et d'aluminium sont manifestement décomposés.

L'insolubilité de la base n'est donc pas chose indifférente et je ne pense pas qu'on puisse conclure, de ce que les sulfures de magnésium ou de calcium sont décomposés par l'eau, que ceux de potassium ou de sodium le seront aussi ; car la solubilité de l'hydrate de soude peut rendre difficile, ou même impossible, une décomposition que l'insolubilité ou le peu de solubilité des hydrates de magnésie et de chaux tend au contraire à faciliter.

Il en est de même quand il s'agit de la décomposition par l'eau des sels de bismuth, d'antimoine, etc., en un sel basique qui se précipite et un sel acide, ou même de l'acide libre qui reste dissous.

Ce raisonnement, il est vrai, n'est plus applicable au cas des borates, carbonates et silicates alcalins qui, suivant H. Rose, semblent se décomposer quand on étend d'eau leurs dissolutions, et réagissent alors sur les sels d'argent, comme si une partie de la base était devenue libre ; car, tandis qu'une dissolution concentrée de carbonate de soude produit, en agissant sur l'azotate d'argent, un précipité de carbonate d'argent, une dissolution très-diluée de carbonate de soude produit un précipité qui est un mélange de

carbonate d'argent et d'oxyde d'argent. H. Rose signale encore l'expérience suivante : si l'on ajoute à une solution concentrée de borax une quantité d'acide suffisante pour qu'un peu de teinture de tournesol mêlée à la solution soit légèrement rougie, et si l'on étend le liquide ainsi préparé d'une quantité considérable d'eau distillée, la couleur du tournesol redevient bleue, comme si une partie de la soude s'était séparée de l'acide.

Je ferai remarquer d'abord que l'on ne peut pas conclure de ce qu'un carbonate alcalin, versé dans la solution d'un sel métallique, donne lieu à la précipitation d'un mélange de sel métallique et d'oxyde, que le carbonate alcalin dissous dans l'eau contenait une quantité de base libre, ou à l'état d'hydrate, équivalente à la quantité d'oxyde métallique précipité.

En effet, quand on verse dans une solution de sulfate de magnésie *une solution concentrée de carbonate de soude*, on obtient un précipité de *magnesia alba* dont la composition peut être représentée par la formule

$$3\,(MgO, CO^2) + MgO, HO,$$

et pourtant on n'a jamais songé à expliquer la précipitation de l'hydrate de magnésie par la préexistence, dans la solution de carbonate de soude, d'une quantité équivalente d'hydrate de soude.

On admet qu'au moment du mélange des deux sels il se produit du bicarbonate de soude et de l'hydrate de soude, et alors tout s'explique facilement. Il en est de même dans une multitude de cas analogues, où l'on voit un carbonate alcalin, agissant sur un sel neutre, produire un précipité constitué par un mélange de carbonate et d'hydrate de la base de ce dernier.

Il est certain que, dans tous les sels solubles dont l'acide est faible et la base très-forte, les propriétés de la base apparaissent comme si elle était partiellement libre. La

même chose a lieu pour certains sels formés par des acides polybasiques, tels que l'acide phosphorique. Non-seulement les solutions de ces sels ramènent au bleu le tournesol rougi par un acide, mais elles donnent lieu à des réactions où l'influence de la base se manifeste avec une grande netteté.

C'est ainsi qu'on peut produire de l'iodoforme avec un mélange de phosphate ou de borate de soude, d'iode et d'alcool; c'est ainsi que, si l'on ajoute successivement à une solution de phosphate de soude de l'acide arsénieux et de l'acide sulfhydrique, le mélange reste limpide et incolore jusqu'au moment où l'on a mis une quantité d'acide sulfhydrique supérieure à celle qui pouvait produire, en réagissant sur une partie de la soude du sel et sur une partie de l'acide arsénieux, du sulfarsénite de sodium; mais un excès d'acide sulfhydrique fait apparaître du sulfure d'arsenic à l'état libre.

Voilà des cas dans lesquels *des solutions concentrées* de phosphates, carbonates, borates alcalins agissent par une partie de leur base comme si elle était séparée de l'acide. L'action du nitroprussiate lui-même sur les sels à réaction alcaline, en présence de l'acide sulfhydrique, me paraît pouvoir être expliquée de la même manière.

Il est plus difficile, au moins en apparence, d'expliquer pourquoi l'on obtient du carbonate d'argent pur en mêlant deux solutions concentrées de carbonate de soude et d'azotate d'argent, dans lesquelles les quantités de chacun des deux sels sont proportionnelles à leurs équivalents, tandis qu'on obtient un mélange de carbonate d'argent et d'oxyde d'argent avec des solutions contenant les mêmes quantités de chacun des deux sels, dissoutes dans une masse d'eau beaucoup plus considérable.

Les recherches récentes de M. Joulin permettent de se rendre compte de ces différences.

M. Joulin, ayant répété à plusieurs reprises les expé-

riences de H. Rose, a obtenu des résultats qui l'ont conduit à donner des phénomènes qui nous occupent une interprétation différente de celle du chimiste allemand.

M. Joulin, ayant mêlé à une solution de borax un peu de teinture de tournesol, et une quantité d'acide acétique suffisante pour donner au mélange une teinte rouge vineuse, a étendu la liqueur ainsi préparée avec une masse d'eau distillée très-considérable et n'a jamais vu l'addition de l'eau distillée ramener la couleur bleue.

J'ai moi-même répété cette expérience, et mes résultats ont été conformes à ceux qu'avait obtenus M. Joulin.

En ce qui concerne l'action du carbonate de soude sur l'azotate d'argent, M. Joulin a vu qu'il n'est pas nécessaire d'étendre d'eau les solutions de carbonate de soude et d'azotate d'argent pour obtenir de l'oxyde d'argent, et qu'il suffit de faire agir sur l'azotate d'argent un excès de carbonate de soude. Le carbonate d'argent est alors décomposé par le carbonate de soude, comme l'indique l'équation suivante :

$$\mathrm{AgO, AzO^5 + 2(NaO, CO^2) = NaO, AzO^5 + AgO + NaO, 2CO^2},$$

c'est-à-dire qu'il y a formation de bicarbonate de soude et d'oxyde d'argent.

Il y a mieux, on peut obtenir de l'oxyde d'argent en humectant un cristal de carbonate de soude avec une solution d'azotate d'argent.

La formation de l'oxyde d'argent est donc le résultat d'une action secondaire, et n'implique nullement la préexistence de l'hydrate de soude dans la solution.

On peut se demander comment il se fait que, si l'on mêle des solutions concentrées de carbonate de soude et d'azotate d'argent contenant des quantités équivalentes des deux sels, on obtient du carbonate d'argent, alors que les mêmes solutions étendues d'une grande quantité d'eau donnent un mélange de carbonate et d'oxyde.

M. Joulin rend compte de ce fait en invoquant les résultats des expériences suivantes. Si l'on fait réagir l'une sur l'autre deux solutions concentrées, contenant l'une du carbonate de soude et l'autre de l'azotate d'argent en quantité telle, que la double décomposition puisse être complète, on obtient du carbonate d'argent qui se précipite au sein d'un liquide neutre aux réactifs colorés, et ne contenant que de l'azotate de soude. Dans ce cas, la réaction a été complète.

Il n'en est plus de même quand les deux solutions sont très-diluées : alors la liqueur séparée du précipité contient encore du carbonate de soude et de l'azotate d'argent. Or le carbonate de soude qui n'a pas agi sur l'azotate d'argent décompose le carbonate d'argent qui s'est précipité au moment du mélange, et produit du bicarbonate de soude et de l'oxyde d'argent.

Ainsi la dilution n'a pas pour effet de séparer l'acide carbonique de la soude.

Si cette séparation avait lieu, il suffisait, pour obtenir de la soude caustique, de faire bouillir une solution très-diluée de carbonate de soude ; or l'expérience prouve que l'acide carbonique est retenu dans une solution très-diluée, tout aussi bien que dans une solution concentrée de ce sel.

L'argument tiré de l'action du nitroprussiate de soude sur des solutions de sulfures plus ou moins étendues n'est pas plus décisif.

M. Béchamp lui-même reconnaît qu'on aura de la peine à admettre qu'un simple changement de nuance suffise pour prouver qu'il s'est formé un sulfhydrate, là où il y avait un monosulfure, et que l'absence de coloration dans une solution très-diluée implique l'absence absolue du sulfure.

La lenteur avec laquelle la coloration par le nitroprussiate apparaît, quand la quantité d'eau est très-con-

sidérable, n'a rien qui doive surprendre. Cette lenteur, que l'on observe dans une multitude de cas, en opérant sur des solutions très-étendues, ne suffit pas, à mon avis, pour prouver que le sulfure alcalin qui aurait cessé d'exister se reconstitue sous l'influence du nitroprussiate.

Enfin, pour ce qui concerne l'action de la potasse, dont l'addition fait apparaître la couleur caractéristique dans des liquides trop étendus pour la produire directement, je dirai que l'addition de la potasse me paraît produire un effet analogue à celui que déterminerait la concentration de la liqueur. Cet effet me paraît comparable à celui qui se produit quand, par l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique à un mélange d'acide arsénieux et d'acide sulfhydrique trop étendu pour produire un précipité de sulfure d'arsenic, on obtient la formation du précipité.

J'arrive maintenant à l'exposé de mes expériences.

1° Ayant préparé une solution d'acide sulfhydrique dont j'ai déterminé la richesse avec soin, j'en ai fait trois parts égales, puis j'ai ajouté à l'une d'elles la quantité de soude caustique nécessaire pour former du monosulfure de sodium. J'ai mis dans la deuxième une quantité de soude moitié moindre, c'est-à-dire ce qu'il fallait pour produire un sulfhydrate. Enfin la troisième n'a reçu aucune addition [1].

---

[1] Dans toutes ces expériences, la richesse en soufre des solutions sur lesquelles j'ai opéré était analogue à celle des eaux minérales naturelles des Pyrénées. Elle était au maximum de $0^{gr},035$ d'acide sulfhydrique par litre d'eau, et au minimum de $0^{gr},017$ de cet acide. Lorsque j'ai voulu préparer du monosulfure de sodium, j'ai toujours ajouté à la solution d'acide sulfhydrique une quantité de soude à l'alcool suffisante pour produire ce composé. J'ai agi de même pour le sulfhydrate. Une solution titrée de soude que j'avais préparée à l'avance me permettait d'opérer avec une rapidité suffisante pour n'avoir pas à me préoccuper de l'altération que mes solutions d'acide sulfhydrique pouvaient éprouver pendant la préparation des liqueurs destinées à mes essais. Mes solutions étaient préparées, dans la majorité des cas, avec de l'eau distillée que j'avais privée d'air par l'ébullition, et qui avait été refroidie sous une couche d'huile. Je n'ai employé de l'eau

Chacune des eaux sulfureuses artificielles, préparées comme je viens de le dire, a été soumise à l'action d'un courant d'hydrogène bien lavé, dans des conditions que j'ai tâché de rendre sous tous les rapports aussi égales que possible. J'ai eu soin, dans tous mes essais, d'éliminer l'air des appareils avant d'y introduire la solution sulfureuse. Or, j'ai toujours constaté que la solution d'acide sulfhydrique libre était désulfurée longtemps avant les deux autres, quand même celles-ci contenaient des doses de monosulfure ou de sulfhydrate assez faibles pour que la transformation en acide sulfhydrique et en hydrate de soude eût dû se produire.

La soude retient donc l'acide sulfhydrique, ce qui semble indiquer qu'il n'est pas libre. Le sulfhydrate a toujours été décomposé par le courant d'hydrogène beaucoup plus tôt que le monosulfure. Au reste, l'odeur du liquide préparé avec la quantité de soude correspondant au monosulfure est beaucoup moins vive que celle des deux solutions contenant le sulfhydrate ou l'acide sulfhydrique libre. Cet amoindrissement de l'odeur ne semble-t-il pas indiquer que la soude a réellement produit un sulfure en agissant sur l'acide sulfhydrique? Une solution de monosulfure de sodium peut toujours être décomposée en entier par un courant suffisamment prolongé d'hydrogène, ce qui semble indiquer que la décomposition du monosulfure en présence de l'eau et la mise en liberté d'un peu d'acide sulfhydrique a réellement lieu; mais, dans mon opinion, elle est très-limitée, et la presque totalité du sulfure reste indécomposée au sein du liquide. Quand le courant d'hydrogène a enlevé l'acide libre, il s'en produit une nouvelle quantité, et cette série de décompositions partielles et successives se continue jus-

---

distillée tenant de l'air en dissolution que dans les expériences qui avaient pour but l'étude de l'oxydation des composés sulfurés sur lesquels j'opérais.

qu'à ce que le sulfure ait été détruit en entier. Comment s'expliquer autrement la possibilité de décomposer en entier, par un courant d'hydrogène, des solutions de monosulfure assez riches pour donner avec le nitroprussiate les réactions que M. Béchamp considère comme caractéristiques des monosulfures alcalins?

J'ai soumis des eaux minérales de Bagnères-de-Luchon et de Bonnes à l'action d'un courant d'hydrogène comparativement à des solutions d'acide sulfhydrique ou de sulfhydrate, au même titre, et les résultats ont été, pour l'une et l'autre de ces deux eaux, plus rapprochés de ceux qu'avait donnés le monosulfure que de ceux qu'avaient donnés le sulfhydrate ou l'acide sulfhydrique. L'eau minérale naturelle a toujours résisté à la décomposition plus longtemps que les solutions d'acide sulfhydrique ou de sulfhydrate.

L'acide sulfhydrique est donc retenu dans les eaux sulfureuses naturelles comme s'il n'était pas libre.

2° J'ai exposé à l'air libre, à la température ordinaire, dans des flacons de même forme et de même capacité, des quantités égales de trois solutions contenant la même dose de soufre, l'une à l'état d'acide sulfhydrique libre, la deuxième à l'état de sulfhydrate de sulfure, et la troisième à l'état de monosulfure.

La solution d'acide sulfhydrique a été désulfurée plusieurs jours avant celle du sulfhydrate, et celle-ci quelques jours avant celle de monosulfure.

Quand l'eau distillée que j'avais employée tenait de l'air en dissolution, la liqueur qui contenait le sulfhydrate prenait pendant la durée de l'oxydation une teinte jaune verdâtre bien manifeste, qui indiquait la production d'un polysulfure; elle blanchissait ensuite comme le font les eaux de Bagnères-de-Luchon. La solution d'acide sulfhydrique donnait un dépôt de soufre. La solution de monosulfure restait limpide et incolore. J'ai obtenu ces résultats avec des liqueurs dont la richesse en soufre ne dépassait

pas la quantité qui correspond à $0^{gr},045$ de monosulfure de sodium par litre.

Comment expliquer la production d'un polysulfure dans un liquide où l'acide sulfhydrique et la soude ont été séparés sous l'influence de la dilution? D'autre part, comment expliquer l'absence de polysulfure dans la solution qui contient la soude et l'acide sulfhydrique dans les proportions convenables pour former un monosulfure, si l'on admet que chacune de ces solutions contient l'acide sulfhydrique à l'état de liberté?

Or les eaux minérales naturelles qui fournissent des bains d'eau blanche prennent toujours, avant de blanchir, la teinte verdâtre qui correspond au polysulfure. A. Fontan considérait l'existence d'un polysulfure dans les eaux minérales naturelles comme importante au point de vue de leur action thérapeutique. Toutefois la production du polysulfure et le blanchiment n'ont jamais lieu dans les eaux sulfureuses thermales naturelles, que si l'on a préalablement étendu ces eaux avec une eau froide non minéralisée ou si le mélange s'est produit naturellement. Je donnerai plus loin l'explication de ce fait.

3° Si, après avoir abandonné à l'air trois solutions préparées comme je l'ai indiqué plus haut, on analyse ces solutions quand le composé sulfuré qu'elles contenaient a complétement disparu, on constate :

1° Que la solution d'acide sulfhydrique a fourni un dépôt de soufre, et que le liquide surnageant ne contient pas d'acide sulfhydrique;

2° Que la solution de sulfhydrate contient une quantité relativement notable de sulfate de soude;

3° Que la solution de monosulfure contient aussi du sulfate de soude, et en plus grande quantité que celle de sulfhydrate.

La production d'un polysulfure, pendant l'oxydation du sulfhydrate, se produit plus facilement si l'on maintient

la solution au contact de l'air à une température de 30 à 40 degrés.

Il résulte des faits qui précèdent qu'une solution d'acide sulfhydrique libre se comporte tout autrement, quand on l'expose à l'air, qu'une solution dans laquelle on a ajouté à l'acide sulfhydrique des quantités de soude convenables pour produire soit du sulfhydrate, soit du monosulfure, et que la différence dans les résultats de l'oxydation se maintient quand même on opère sur des liqueurs au moins aussi diluées que les eaux sulfureuses thermales les plus pauvres des Pyrénées. L'acide sulfhydrique se comporte donc en présence de la soude, même dans les solutions les plus étendues, comme s'il n'était pas libre.

4° J'ai exposé à l'air des eaux minérales de Bagnères-de-Luchon, Bonnes, Cauterets, Labassère, etc., et je n'ai jamais vu se produire, pendant la durée de la désulfuration, la teinte jaune du polysulfure ni le blanchiment.

Le temps nécessaire pour opérer la désulfuration dans des bouteilles pleines et débouchées a souvent dépassé vingt jours; l'eau est toujours restée limpide et incolore, et la liqueur désulfurée contenait toujours une dose de sulfate bien supérieure à celle qui existait dans la liqueur primitive. Avec les eaux de Bagnères-de-Luchon, la quantité de sulfate de soude ainsi formée représentait quelquefois les trois quarts du sulfure qui avait disparu.

Ainsi ces eaux se désulfurent moins rapidement qu'une solution d'acide sulfhydrique d'égale richesse, et ne produisent jamais de polysulfure ni de dépôt de soufre. Elles se comportent donc comme si le monosulfure de sodium y existait bien réellement.

5° Si l'on verse dans une solution contenant $0^{gr},040$ à $0^{gr},050$ de monosulfure de sodium une solution titrée d'iode, goutte à goutte et lentement, en ayant soin d'agiter le mélange, on constate que les premières portions d'iode n'y produisent pas le plus léger trouble. On peut même

verser dans la liqueur sulfurée la moitié de la quantité d'iode, qui produirait une décomposition totale du sulfure, sans qu'il se forme le moindre dépôt de soufre; mais la teinte jaune verdâtre du polysulfure apparaît manifestement, et, si la liqueur est abandonnée à l'air, le blanchiment a lieu quelque temps après.

Ces faits s'expliquent sans peine quand on admet que le sulfure de sodium existe dans la solution; mais il n'en est plus de même si l'on considère celle-ci comme renfermant de l'acide sulfhydrique et de l'hydrate de soude.

Les eaux sulfureuses des Pyrénées se comportent comme les solutions de monosulfure de sodium, car elles ne blanchissent jamais sans avoir été mêlées avec une eau froide non minérale, et sans que l'existence d'un polysulfure se soit manifestée par une teinte jaune verdâtre, quand on a fait agir sur elles une quantité d'iode graduellement croissante.

Si, comme le pense M. Béchamp, la dilution a pour effet de déterminer une décomposition totale de sulfure en acide sulfhydrique et en hydrate de soude, la production du polysulfure sous l'influence de l'iode peut s'expliquer de la manière suivante :

$$2(NaO, HO + HS) + I = NaI + NaS^2 + 4\,HO;$$

mais alors on est forcé d'admettre que, lorsque la moitié de la soude a donné naissance à de l'iodure de sodium, le sulfure alcalin s'est reconstitué pour former le polysulfure au sein d'un liquide où la quantité d'eau est environ double, par rapport au sulfure, de celle qui avait déterminé la décomposition du sulfure primitif en hydrate alcalin et acide sulfhydrique. Une pareille hypothèse me paraît d'autant moins admissible que les expériences de M. Béchamp prouvent que l'addition d'une plus grande quantité de soude à une solution sulfurée trop étendue pour produire avec le nitroprussiate la coloration caractéristique des sul-

fures fait apparaître cette coloration. Ici, au contraire, le bisulfure de sodium se reconstituerait quand la quantité de soude aurait diminué de moitié, et un polysulfure pourrait exister là où le monosulfure ne saurait se maintenir. Tout cela est peu probable, pour ne pas dire impossible.

6° Si l'on verse une solution d'acide arsénieux dans une solution d'acide sulfhydrique libre, il se forme un précipité jaune de sulfure d'arsenic, ou du moins, si les liqueurs sont très-étendues, une coloration jaune apparaît au sein du liquide, qui reste limpide et témoigne de l'existence du sulfure d'arsenic, qui ne se précipite pas. Rien de pareil ne se produit avec les solutions les plus diluées de monosulfure de sodium ou de sulfhydrate de sulfure. Rien de pareil n'a lieu avec les eaux sulfureuses thermales des Pyrénées : celles-ci restent limpides et incolores quand on y mêle de l'acide arsénieux, absolument comme les solutions artificielles de monosulfure ou de sulfhydrate; mais il suffit de les aciduler légèrement pour faire apparaître la coloration jaune et le précipité de sulfure d'arsenic. L'acide carbonique lui-même peut produire cet effet.

Les choses se passent donc comme s'il était nécessaire de décomposer le sulfure alcalin par un acide, et de mettre en liberté l'acide sulfhydrique pour obtenir la réaction.

Si l'on fait digérer une eau minérale naturelle sulfurée sodique avec du sulfure d'arsenic, ce dernier se dissout en quantité notable.

Cet ensemble de réaction n'autorise-t-il pas à admettre l'existence du sulfure de sodium dans les eaux sulfureuses thermales? Je crois qu'il en est ainsi. Les eaux qui contiennent de l'acide sulfhydrique libre se comportent tout autrement et donnent avec l'acide arsénieux un précipité de sulfure d'arsenic, sans qu'il soit nécessaire de les aciduler. L'eau d'Enghien est dans ce cas, et il en est de même de toutes les eaux sulfurées calciques que j'ai eu occasion d'observer.

Je passe maintenant à l'explication du phénomène du blanchiment des eaux sulfureuses.

Des expériences multipliées m'ont prouvé que les eaux sulfureuses thermales qui n'ont subi aucun mélange d'eau froide non minéralisée ne blanchissent jamais. Ces expériences ne sont que la confirmation de celles de Bayen. Voici comment s'exprimait ce chimiste : « Il est donc constant que la couleur laiteuse qui survient aux eaux de Luchon est l'effet produit par le mélange de deux eaux chargées de matières différentes, qui agissent l'une sur l'autre, se décomposent et forment un nouveau sel qui reste en dissolution, tandis que le soufre et la terre nagent dans la liqueur, jusqu'à ce que, par un long repos, ils gagnent le fond. »

Suivant Bayen, la nature de l'eau froide n'est pas indifférente : « Ainsi, dit-il, un mélange de parties égales d'eau de la source froide des bains et de l'eau de la grotte s'est troublé presque sur-le-champ, tandis qu'un pareil mélange d'eau de la grotte et d'eau de la rivière est resté limpide. »

Bayen paraît attribuer une grande importance à la présence de sels de chaux dans l'eau qui produit le blanchiment ; cependant la présence de sels de chaux dans l'eau froide n'est pas indispensable, car on peut produire le phénomène du blanchiment en ajoutant à des eaux sulfureuses, soit naturelles, soit artificielles, de l'eau distillée tenant en dissolution de l'air et de l'acide carbonique.

On peut d'ailleurs faire blanchir tout aussi bien des solutions de monosulfure que des solutions de sulfhydrate ; mais, tandis qu'on peut le faire avec le sulfhydrate par un simple mélange avec de l'eau distillée tenant de l'air en dissolution, il faut, quand il s'agit du monosulfure de sodium, employer de l'eau de source contenant à la fois de l'oxygène et de l'acide carbonique.

Après des essais multipliés, je suis enfin parvenu à pro-

duire ce phénomène ou à l'empêcher de se produire à volonté. Si l'on fait dissoudre du sulfhydrate de sulfure de sodium dans de l'eau distillée bien privée d'air, la solution peut rester ensuite exposée à l'air libre à la température ordinaire, sans que le polysulfure et le blanchiment apparaissent. Si l'on opère, au contraire, avec de l'eau distillée tenant en dissolution de l'oxygène, ou mieux encore de l'oxygène et de l'acide carbonique, on voit bientôt se manifester la teinte jaune verdâtre du polysulfure, et le liquide ne tarde pas à blanchir. Le blanchiment se produit plus rapidement si l'eau est maintenue à l'air libre à une température de 30 à 40 degrés.

Les solutions de monosulfure de sodium se comportent tout autrement, car elles restent limpides et incolores pendant toute la durée de leur exposition à l'air, quand même on les étend avec de l'eau tenant de l'oxygène en dissolution; mais l'addition d'un peu d'acide carbonique (par exemple un peu d'eau de Seltz artificielle) suffit pour déterminer la formation du polysulfure et du blanchiment, tandis que cette addition n'est pas indispensable pour produire le polysulfure quand on opère sur du sulfhydrate.

Ainsi l'oxydation du sulfhydrate serait représentée par l'équation

$$NaS, HS + O = NaS^2 + HO$$

et le blanchiment par l'équation

$$NaS^2 + HO + CO^2 = NaO, CO^2 + HS + S.$$

La formation du polysulfure et le blanchiment s'expliqueraient de la manière suivante pour le cas où l'on aurait affaire à une solution de monosulfure :

1° $2\,NaS + HO + CO^2 = NaO\,CO^2 + NaS, HS$

2° $NaSHS + O = NaS^2 + HO$

3° $NaS^2 + HO + CO^2 = NaO, CO^2 + HS + S.$

Au contraire, l'oxydation du monosulfure, en l'absence de l'acide carbonique dissous, a lieu comme il suit :

$$NaS = O4 = NaO, SO^3.$$

On comprend sans peine, d'après ce qui précède, que certaines eaux de source renferment assez d'oxygène et assez d'acide carbonique pour déterminer la production du polysulfure et le blanchiment dans des solutions de monosulfure de sodium tout aussi bien que dans des solutions de sulfhydrate, tandis que d'autres ne peuvent le produire qu'avec des solutions de sulfhydrate. On voit pourquoi, dans les expériences de Bayen, le mélange de l'eau de la rivière avec l'eau minérale ne produisait pas le blanchiment, tandis que le mélange de l'eau froide de la source des bains avec l'eau minérale le produisait. Une eau qui contiendrait trop d'acide carbonique en dissolution donnerait à l'eau minérale sur laquelle on la ferait agir toutes les propriétés d'une solution d'acide sulfhydrique libre, et empêcherait la production du polysulfure et la mise en liberté ultérieure du soufre dans l'état émulsionné où il se trouve dans l'eau blanche.

J'ai trouvé beaucoup d'eaux de source qui contenaient de l'oxygène et de l'acide carbonique en quantité suffisante pour faire naître en moins de deux minutes la teinte jaune verdâtre du polysulfure, dans des solutions de monosulfure qu'on amenait d'un état de concentration assez grand au degré de dilution des eaux sulfureuses naturelles. Le blanchiment se produisait quelque temps après.

Il m'est arrivé souvent de prendre deux quantités égales d'une même solution de monosulfure de sodium et de les amener à ne contenir que $0^{gr},040$ de monosulfure par litre, en ajoutant à l'une de l'eau distillée et à l'autre de l'eau de la source qui alimente le puits de mon jardin à Toulouse, et de voir la première rester incolore et parfaitement

limpide, tandis que la seconde devenait jaune verdâtre et blanchissait.

L'acide carbonique et l'oxygène jouent donc le rôle le plus essentiel dans la production du blanchiment ; la formation du polysulfure précède le blanchiment, et le polysulfure est décomposé par l'acide carbonique comme il le serait par tout autre acide.

Il est possible qu'une eau calcaire facilite le blanchiment, parce qu'elle facilite la formation d'un sulfhydrate de sulfure; mais la présence des sels de chaux n'est pas indispensable, puisque l'on peut produire le blanchiment avec de l'eau distillée, de l'oxygène et de l'acide carbonique.

On peut donc produire le phénomène du blanchiment ou l'empêcher à volonté, et on peut le faire en employant soit des solutions de monosulfure de sodium, soit des solutions de sulfhydrate de sulfure.

Pour obtenir de l'eau blanche, à Bagnères-de-Luchon, on mêle de l'eau froide non minéralisée à l'eau sulfureuse, et le mélange est recueilli dans un réservoir où la formation du polysulfure a lieu. Le blanchiment se produit habituellement dans la baignoire.

Comme on le voit, il n'est pas permis de conclure, de ce qu'une eau sulfureuse blanchit quand on la mêle avec de l'eau froide, que l'eau minérale contenait du sulfhydrate de sulfure, puisque l'on peut obtenir de l'eau blanche avec une solution de monosulfure.

J'insiste particulièrement sur ce fait, que des solutions de monosulfure de sodium préparées avec de l'eau tenant de l'oxygène en dissolution et ne contenant pas d'acide carbonique libre ne donnent pas lieu à la formation de polysulfure de sodium, tandis que les solutions de sulfhydrate préparées dans les mêmes conditions donnent naissance à du polysulfure. Pour obtenir de l'eau blanche, il faut toujours faire intervenir l'action de l'acide carbonique sur l'eau polysulfurée.

La nécessité de faire intervenir l'acide carbonique en même temps que l'oxygène pour obtenir du polysulfure de sodium, quand on opère sur des dissolutions de monosulfure, ne s'explique pas quand on admet que les solutions, amenées au degré de dilution des eaux sulfureuses naturelles, contiennent *de l'acide sulfhydrique libre* et *de l'hydrate de soude*. Les données qui précèdent montrent qu'il sera possible de produire de l'eau blanche avec des eaux sulfureuses thermales partout ailleurs qu'à Bagnères-de-Luchon. J'ai précisé les conditions à remplir pour atteindre ce résultat, de telle sorte qu'on y parviendra facilement.

La théorie du blanchiment que je viens de développer diffère de celle que j'avais exposée en 1853 dans mon Ouvrage sur les eaux minérales des Pyrénées, en ce que je fais jouer à l'acide carbonique dissous dans l'eau froide qu'on mêle à l'eau minérale le rôle que j'attribuais à l'acide silicique contenu dans cette dernière. J'ai constaté en effet que la silice est loin d'exercer sur les solutions de monosulfure de sodium une action décomposante aussi vive que l'avaient cru certains chimistes, et je n'ai jamais réussi à produire le blanchiment en substituant l'action de la silice en gelée à l'action de l'acide carbonique.

### *Résumé et conclusions.*

Il résulte de l'ensemble des faits que je viens d'énumérer :

1° Que, lorsque l'on expose à l'air libre une solution d'acide sulfhydrique, elle est décomposée par l'oxygène de l'air avec formation d'un dépôt de soufre, mais sans formation d'acide sulfurique.

2° Que, si l'on ajoute à une solution d'acide sulfhydrique une quantité de soude convenable pour former du sulfhydrate de sulfure, l'oxydation a lieu, toutes choses égales d'ailleurs, beaucoup plus lentement que pour l'acide libre,

qu'elle a pour effet de produire d'abord un polysulfure, puis un dépôt de soufre et enfin du sulfate de soude.

3° Que, si l'on ajoute à la dissolution d'acide sulfhydrique une quantité de soude suffisante pour former du monosulfure de sodium, la liqueur ainsi préparée s'oxyde pendant son exposition à l'air sans qu'il y ait formation de polysulfure, sans qu'il y ait dépôt de soufre, et que la majeure partie du sulfure de sodium se transforme en sulfate de soude, au moins si l'oxydation a lieu à la température ordinaire et si l'eau présente à l'air une surface peu considérable.

4° Que l'on peut obtenir un polysulfure et le blanchiment en ajoutant à une solution de monosulfure de sodium une quantité convenable d'une eau tenant en dissolution de l'oxygène et de l'acide carbonique, et que c'est ainsi qu'on prépare l'eau blanche à Bagnères-de-Luchon.

5° Que l'on peut mêler à une solution de monosulfure de sodium la moitié de la quantité d'iode qui pourrait décomposer tout le sulfure sans produire le plus léger précipité de soufre. La liqueur reste limpide, et une teinte jaune verdâtre annonce la formation du polysulfure. Les eaux sulfureuses des Pyrénées se comportent de la même manière.

6° Que l'acide arsénieux ne produit ni précipité de sulfure d'arsenic, ni coloration jaune avec les eaux sulfureuses thermales des Pyrénées, tandis qu'il produit un précipité dans les eaux sulfureuses naturelles qui contiennent de l'acide sulfhydrique libre (Enghien). Les solutions de monosulfure de sodium ou de sulfhydrate de sulfure se comportent avec l'acide arsénieux comme les eaux minérales des Pyrénées.

7° Qu'un courant d'hydrogène désulfure bien plus rapidement une solution d'acide sulfhydrique libre qu'une dissolution de monosulfure ou de sulfhydrate. Les eaux sulfureuses des Pyrénées se comportent sous ce rapport comme des solutions de monosulfure.

Ainsi, dans toutes les réactions que je viens de rappeler, les choses se passent comme si l'acide sulfhydrique et la soude avaient réagi pour former du sulfure de sodium immédiatement après leur mélange, et comme si le sulfure n'avait subi aucune décomposition par le fait d'une grande dilution.

La production du polysulfure de sodium, sous l'influence de l'air ou sous l'influence de l'iode, me paraît difficilement explicable si l'on admet que les eaux minérales contiennent de l'acide sulfhydrique libre et de l'hydrate de soude.

Je me crois donc autorisé par les observations qui précèdent à admettre l'existence des sulfures alcalins dans toutes les eaux sulfureuses thermales des Pyrénées.

# REVUE
DES
# TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. BERTIN,
Maître de conférences à l'École Normale.

## II. — MAGNÉTISME ET ÉLECTRICITÉ.

### 1. Résumé de la théorie du potentiel.

Quoique la théorie du potentiel soit née en France, elle y est moins répandue qu'à l'étranger; aussi ai-je évité d'en parler jusqu'ici; mais mon intention est de sortir dorénavant de cette réserve, et il m'a paru utile de rappeler d'abord, dans une sorte de préface, les points fondamentaux de cette théorie fameuse, qui est devenue la base de tous les calculs relatifs au magnétisme et à l'électricité.

Un grand nombre de forces naturelles sont assujetties à la loi de Newton, c'est-à-dire qu'elles s'exercent d'un point à un autre : 1° suivant la ligne qui joint ces deux points; 2° proportionnellement aux masses qui y sont concentrées; 3° en raison inverse du carré de la distance. Telles sont particulièrement les forces que l'on désigne sous les noms de *magnétisme*, d'*électricité*, d'*attraction universelle*. Or le calcul de toutes ces forces se simplifie considérablement par l'emploi d'une certaine fonction qui est précisément le potentiel et que nous allons définir.

Considérons un système de points A, A', A'', . . ., situés à des distances $r$, $r'$, $r''$,. . . d'un même point P, et supposons qu'en ces points soient concentrées les masses $m$, $m'$, $m''$,. . ., qui agiraient suivant la loi de Newton sur l'unité de masse concentrée au point P; il en résultera un système

de forces concourant en P, qui se calculeraient naturellement de la manière suivante :

Chaque force élémentaire serait exprimée par un terme de la forme $\frac{m}{r^2}$; sa direction faisant avec trois axes rectangulaires menés par le point P des angles $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, ses composantes suivant les trois axes seraient donc

$$\frac{m}{r^2}\cos\alpha, \quad \frac{m}{r^2}\cos\beta, \quad \frac{m}{r^2}\cos\gamma;$$

et, par conséquent, les composantes de la résultante suivant ces trois axes seraient données par les équations

$$X = \sum \frac{m}{r^2}\cos\alpha,$$

$$Y = \sum \frac{m}{r^2}\cos\beta,$$

$$Z = \sum \frac{m}{r^2}\cos\gamma.$$

Mais on peut trouver plus simplement ces composantes en considérant la fonction $\sum \frac{m}{r}$, et c'est cette fonction, habituellement représentée par la lettre V, que l'on appelle le *potentiel*. Ainsi :

DÉFINITION I. — *Le potentiel* V *d'un système sur un point* P *est la somme des quotients qu'on obtient en divisant la masse de chaque point du système par sa distance au point* P : *on le représente toujours par la lettre* V :

$$V = \sum \frac{m}{r}.$$

Quand cette fonction V est connue, les composantes de la force s'en déduisent avec facilité; car on démontre en Mécanique qu'elles sont égales aux dérivées partielles du

potentiel. Ainsi

$$X = \frac{dV}{dx},$$

$$Y = \frac{dV}{dy},$$

$$Z = \frac{dV}{dz}.$$

Plus généralement la composante de la force dans une direction quelconque, suivant laquelle on compterait une variable $s$, est égale à la dérivée du potentiel, par rapport à cette variable

$$S = \frac{dV}{ds}.$$

Si la variable $s$ est un arc dont les lignes trigonométriques entrent dans le potentiel, $\frac{dV}{ds}$ représente la composante de la force suivant la tangente au dernier élément de l'arc, et comme cet arc appartient à un cercle de rayon 1, cette composante sera aussi le moment de la force : nous en verrons un exemple dans l'article suivant.

La première et la plus importante des propriétés du potentiel est donc la suivante :

Théorème I. — *La dérivée du potentiel par rapport à une variable exprime la composante de la force suivant la direction dans laquelle on compte cette variable :*

$$X = \frac{dV}{dx}, \quad Y = \frac{dV}{dy}, \quad Z = \frac{dV}{dz}, \cdots \quad S = \frac{dV}{ds}.$$

Les dérivées secondes du potentiel jouissent aussi d'une propriété remarquable. On est convenu de représenter par $\Delta V$ la somme des trois dérivées secondes par rapport aux axes coordonnés

$$\Delta V = \frac{d^2V}{dx^2} + \frac{d^2V}{dy^2} + \frac{d^2V}{dz^2}.$$

L'étude de la fonction V conduit à ce résultat que $\Delta V$

est nul, toutes les fois que le point P est extérieur à la masse agissante, et qu'il est égal à $4\pi\rho$, si le point P est intérieur, $\rho$ étant la densité de la masse agissante en ce point. Cette densité est naturellement nulle, quand le point P est extérieur au corps qui agit sur lui, de sorte qu'on peut comprendre les deux cas particuliers dans un même énoncé et dire :

Théorème II. — *La somme des trois dérivées secondes du potentiel est proportionnelle à la densité de la masse agissante au point sur lequel elle agit; elle est par conséquent nulle pour tous les points extérieurs :*

$$\Delta V = 4\pi\rho.$$

On peut du premier potentiel en déduire un second qui jouit également de propriétés importantes.

Si, au lieu de considérer l'action d'un système sur un point, on étudie les actions mutuelles de tous les points du système, ces actions étant de la forme $\frac{mm'}{r^2}$, on est conduit à un second potentiel $\sum \frac{mm'}{r}$; on le représente habituellement par la lettre W.

Définition II. — *Le second potentiel W est la somme des quotients qu'on obtient en divisant le produit de deux masses élémentaires du système par leur distance :*

$$W = \sum \frac{mm'}{r}.$$

J'ai dit que le second potentiel se déduisait du premier. On démontre, en effet, que si V est le potentiel du système sur un point où la masse est $m$, on a toujours

$$W = \frac{1}{2} \sum Vm.$$

Les actions mutuelles des masses du système peuvent avoir pour effet de déplacer leurs points d'application. Le

second potentiel passera donc de la valeur initiale $W_0$ à une valeur différente $W_1$, et l'on démontre encore cette proposition :

THÉORÈME III. — *Le travail des forces d'un système, quand il passe d'une condition à une autre, est égal à la variation du second potentiel :*

$$\mathfrak{C} = W_1 - W_0.$$

On voit bien maintenant quel est le rôle des deux potentiels : le premier sert à calculer la résultante des actions d'un système sur un point, et le second sert à calculer le travail des forces d'un système donné. Les deux définitions et les trois théorèmes que nous avons cités résument toute la théorie. J'ai voulu les grouper ensemble dans un même article pour pouvoir y renvoyer lorsque j'en aurais besoin; mais il est bien évident que je n'ai pas songé à établir la théorie elle-même. On la trouvera exposée dans les Traités de Mécanique modernes, ainsi que dans plusieurs Traités spéciaux, parmi lesquels je citerai la brochure de M. Clausius sur le *Potentiel* (1) et la *Théorie mécanique de la chaleur* de M. Briot (2).

Cette Notice ne serait pas complète, si je n'appelais l'attention du lecteur sur les diverses dénominations données aux fonctions potentielles.

La fonction $\sum \frac{m}{r}$ a d'abord été signalée par notre grand Laplace, en 1782 (3) : il la désignait par la lettre V, et cette notation a été conservée. Laplace n'en fit usage que dans les calculs de la gravitation; longtemps après, un savant anglais, Green, montra le premier tout le parti que

---

(1) *De la fonction potentielle et du potentiel*, par M. Clausius, traduit par M. Follie. Paris, Gauthier-Villars; 1870.

(2) Paris, Gauthier-Villars; 1869.

(3) *Mécanique céleste*, édition de 1843, t. I, p. 156, et t. II, p. 14.

l'on pouvait tirer de la fonction V dans l'étude du magnétisme et de l'électricité [1], et il lui donna le nom de *fonction potentielle*. Un peu plus tard, Gauss déduisit la fonction W de la fonction V, qu'il appelait simplement le *potentiel*. Depuis lors la fonction de Laplace a deux noms, ce qui prête souvent à l'ambiguïté. Les uns ont adopté la dénomination de Green, et parmi ceux-ci je dois citer en première ligne Verdet, qui l'a toujours employée dans les savantes Revues qu'il a données à ces *Annales*; d'autres, au contraire, ont suivi le langage de Gauss, et il me semble qu'ils sont les plus nombreux. M. Clausius voudrait qu'on revînt à la nomenclature de Green et qu'on réservât le nom de *potentiel* pour la fonction de Gauss, c'est-à-dire pour la fonction W. Je crois être d'accord avec le plus grand nombre des auteurs français en appelant *potentiel* la fonction V. Quant à la fonction W, qui est d'un usage plus restreint, je l'appellerai provisoirement le *second potentiel*.

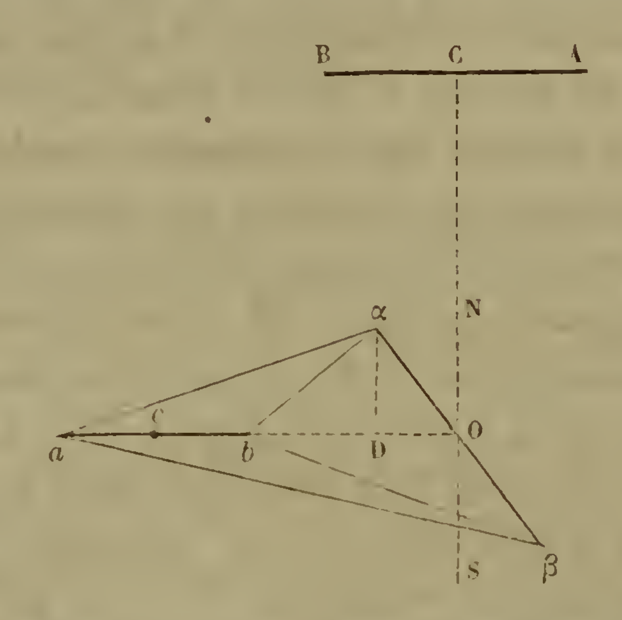
**2. Le magnétomètre compensé de Weber pour la détermination de l'intensité du magnétisme terrestre; par M. Kohlrausch [2].**

M. Weber a exposé il y a quelques années, au séminaire de Göttingen, la théorie d'un magnétomètre compensé, que M. Kohlrausch a fait construire dans les ateliers de Meyerstein, et avec lequel il a fait à Zurich quelques observations. Il le considère comme un instrument précieux pour la comparaison ou la détermination des intensités magnétiques de la Terre, et comme devant devenir le magnétomètre des voyageurs. La théorie de cet instrument est assez curieuse et mérite d'être exposée ici; elle va nous fournir une première application très-élémentaire de la théorie du potentiel.

---

(1) *Journal de Crelle*, t. XLIV et XLVII; 1828.
(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXLII, p. 547-559.

Considérons un aimant *ab* agissant sur une aiguille $\alpha\beta$ dans la seconde position de Gauss ([1]), et la déviant d'un angle $\varphi$ par rapport au méridien magnétique NS, et supposons les deux aimants réduits à leurs pôles. Il en résultera quatre forces dont le potentiel est facile à trouver;




car, si l'on désigne par $s$ et $\sigma$ le magnétisme des pôles de l'aimant et de l'aiguille, ce potentiel sera

$$V_2 = -s\sigma\left(\frac{1}{\overline{a\alpha}} + \frac{1}{\overline{b\beta}} - \frac{1}{\overline{a\beta}} - \frac{1}{\overline{b\alpha}}\right).$$

Appelons $2l$ et $2\lambda$ les longueurs du barreau et de l'aiguille, $r$ la distance O$c$ de leurs centres, et posons $\mathrm{OD} = x$, $\mathrm{D}\alpha = y$. Le premier terme du potentiel aura pour expression

$$\frac{1}{\overline{a\alpha}} = [y^2 + (r + l - x)^2]^{-\frac{1}{2}},$$

et les autres s'exprimeront d'une manière analogue. Ces expressions se simplifient si l'on suppose que la distance

([1]) *Voir* notre article sur la méthode de Gauss, 4e série, t. XIX, p. 483. Puisque l'occasion se présente de renvoyer à cet article, je prie le lecteur d'en effacer la dernière phrase (page 487) : cette phrase indique une division par $g$, qui ne doit pas être faite, parce que dans le système des unités de Gauss la masse est égale au poids exprimé en milligrammes.

des deux aimants est grande par rapport à leurs dimensions : on pourra alors négliger les quatrièmes puissances de $\frac{l}{r}$, $\frac{x}{r}$, $\frac{y}{r}$, devant l'unité, et l'on trouvera

$$V_2 = -\frac{8sl\sigma x}{r^3}\left(1 + \frac{2l^2 + 2x^2 - 3y^2}{r^2}\right).$$

Remarquons que $x = \lambda \sin\varphi$ et que $y = \lambda\cos\varphi$; appelons $m = 2ls$ et $\mu = 2\lambda\sigma$ les moments magnétiques du barreau et de l'aiguille, et alors le potentiel prendra la forme

$$V_2 = -\frac{2m\mu}{r^3}\sin\varphi\left(1 + \frac{2l^2 - 3\lambda^2 + 5\lambda^2\sin^2\varphi}{r^2}\right).$$

Plaçons maintenant un second aimant AB dans la première position de Gauss, désignons par 2L sa longueur, par R la distance de son centre à celui de l'aiguille, et par M son moment, nous trouverons de même, pour l'expression du potentiel de cet aimant sur l'aiguille,

$$V_1 = -\frac{M\mu}{R^3}\sin\varphi\left(1 - \frac{\frac{3}{2}L^2 - 6\lambda^2 + \frac{15}{2}\lambda^2\sin^2\varphi}{R^2}\right).$$

Quand les deux barreaux $ab$ et AB agissent simultanément sur l'aiguille $\alpha\beta$, le potentiel V des forces est la somme des deux potentiels élémentaires, et l'on a

$$V = V_2 + V_1.$$

Si les barreaux étaient à une grande distance de l'aiguille, on pourrait négliger, devant l'unité, les termes qui ont $r^2$ et $R^2$ en dénominateurs, et le potentiel se réduirait à

$$V = -\left(\frac{2m}{r^3} + \frac{M}{R^3}\right)\mu\sin\varphi.$$

Or on sait que la dérivée du potentiel par rapport à $\varphi$ représente précisément la composante de la force dans la

direction $\varphi$, c'est-à-dire perpendiculairement à l'aiguille. Le moment de rotation de l'aiguille, sous l'action des deux barreaux, sera donc

$$-\left(\frac{2m}{r^3}+\frac{M}{R^3}\right)\mu\cos\varphi;$$

et, comme le moment de la composante horizontale T du magnétisme terrestre est

$$T\mu\sin\varphi,$$

on voit qu'à l'équilibre on a

$$T\tan\varphi=\frac{2m}{r^3}+\frac{M}{R^3}.$$

Cette équation est très-simple, seulement elle ne s'applique qu'à des barreaux infiniment petits; mais elle sera aussi applicable à notre expérience, si les seconds termes des potentiels élémentaires se détruisent, quel que soit $\varphi$, ou si l'on satisfait aux deux équations suivantes :

$$\frac{2m}{r^5}(2l^2-3\lambda^2)=\frac{M}{R^5}\left(\frac{3}{2}L^2-6\lambda^2\right),$$

$$2\frac{m}{r^5}=\frac{3}{2}\frac{M}{R^5}.$$

Telles sont les équations fondamentales de la compensation. On voit que le problème est indéterminé; mais on peut réduire le nombre des inconnues, si l'on suppose les trois aimants semblables, également trempés et aimantés à saturation; leurs moments sont alors proportionnels aux cubes de leurs dimensions homologues, et les distances de leurs pôles sont proportionnelles à leurs longueurs. Les quantités L, $l$ et $\lambda$, qui jusqu'ici désignaient les distances des pôles, peuvent donc être prises pour les longueurs géométriques de nos aimants, et nous pourrons poser

$$M:m:\mu=L^3:l^3:\lambda^3.$$

Les moments peuvent alors être éliminés, et nos équations deviennent

$$L^2 = 2l^2 + \lambda^2,$$
$$\frac{R^5}{r^5} = \frac{3}{4}\frac{L^3}{l^3}.$$

Mais le problème est encore indéterminé : l'auteur cherche par tâtonnement à produire la même déviation de l'aiguille avec les deux barreaux, et il trouve que dans ce cas on a à peu près $\frac{L}{l} = \frac{3}{2}$, d'où $\frac{l}{\lambda} = 2$, et alors les deux équations deviennent

$$L : l : \lambda = 3 : 2 : 1,$$
$$\frac{R}{r} = 1,2041.$$

Telles sont les conditions qu'il suffit de remplir pour que le magnétomètre soit compensé, c'est-à-dire pour que l'intensité horizontale du magnétisme terrestre soit exactement en raison inverse de la tangente de la déviation de l'aiguille. Voici maintenant comment ces conditions ont été satisfaites.

L'aimant mobile est une aiguille ordinaire de boussole, en forme de losange, longue de 16 millimètres, large de 4 millimètres et épaisse de 1 millimètre. Elle porte une chape mobile sur une pointe d'acier, placée au centre d'un cercle divisé, dont l'aiguille atteint les divisions au moyen de deux fils de verre, qui lui sont attachés. Le zéro de ce cercle est placé dans le méridien magnétique, sur la ligne NS de notre figure. Au nord et au sud de l'aiguille sont placés sur cette ligne, perpendiculairement au méridien magnétique, deux aimants AB semblables à l'aiguille, mais de dimensions trois fois plus grandes. Sur la ligne qui passe par le 90ᵉ degré du cercle, sont placés à l'est et à l'ouest deux aimants *ab* également semblables à l'aiguille, mais ayant des dimensions deux fois plus

grandes. Tous ces aimants sont orientés de manière à dévier l'aiguille dans le même sens. Les cinq aimants sont non-seulement semblables, mais également trempés, et ils ont été aimantés de la même manière, en les plaçant entre les deux pôles de forts aimants. Vérification faite, leurs moments sont sensiblement proportionnels aux nombres 27, 8, 1. Tout est placé sur une feuille de laiton dur, de 1 millimètre d'épaisseur; sa forme est un losange de 105 millimètres de côté, portant à ses quatre sommets des lames dirigées suivant les diagonales, pour servir de support aux deux paires d'aimants. Les aimants sont fixés aux extrémités de ces lames : la distance de leurs centres est de 187 millimètres pour les petits, sur la ligne est-ouest, et de 225 millimètres pour les grands, sur la ligne nord-sud. Ces distances ont été choisies pour produire sur l'aiguille une déviation de 50 degrés, reconnue la plus convenable pour obtenir le maximum de sensibilité.

On peut, avec le magnétomètre compensé, résoudre deux problèmes principaux : comparer les intensités magnétiques, et les déterminer en grandeur absolue.

Si l'on ne veut que comparer des intensités horizontales à des intervalles de temps peu éloignés, les moments magnétiques n'ayant pas changé, les intensités sont en raison inverse des tangentes des déviations.

Mais, s'il s'est écoulé un temps assez long entre les deux observations, on ne peut plus supposer que les moments sont restés constants, et alors, pour tenir compte de leurs variations, on fait osciller tout l'appareil, et d'après la durée des oscillations du système, soit avec les barreaux orientés de la même manière, soit avec les barreaux orientés en sens contraire dans les deux paires, on calcule la correction. Mais cette correction est bien incertaine; car si le rapport $\frac{M}{m}$ a changé, la compensation n'existe plus, et la formule n'est plus applicable.

Enfin, si l'on veut déterminer l'intensité absolue, il faut, en supposant toujours le magnétomètre compensé, mesurer M et $m$ en faisant osciller tout le système dans les deux positions désignées plus haut et avec des poids additionnels qui permettent de mesurer le moment d'inertie.

L'auteur donne des formules pour ces différents cas. Il les applique à des observations faites à Göttingue et à Zurich, qui lui donnent des résultats parfaitement d'accord avec les mesures faites par la méthode de Gauss; seulement il me semble que l'instrument est toujours entaché de l'incertitude de la compensation, incertitude provenant de la variation du rapport des moments magnétiques des barreaux fixes.

3. **Réaction des courants induits par les décharges électriques sur eux-mêmes et sur le courant principal; par M. P. Riess** [1].

Le but de l'auteur est de rechercher comment varie le courant d'une batterie quand il y a, dans le voisinage du circuit qu'elle traverse, des conducteurs fermés pouvant recevoir l'induction. On ne peut pas songer à se servir dans ce cas du galvanomètre, car ses indications ne sont pas influencées par l'induction dans un circuit voisin; il est facile de s'en assurer directement. M. Riess a donc employé son thermomètre électrique, et c'est à l'aide de cet instrument bien connu qu'il a mesuré les intensités, tant du courant principal que des courants induits. Il a étudié successivement l'influence d'un courant induit sur le courant inducteur, celle de deux courants induits, et enfin l'action de ces deux courants l'un sur l'autre.

1° *Influence d'un courant induit sur le courant principal.* — Les deux courants traversaient deux spirales plates formées chacune par 14 circonvolutions d'un fil de cuivre de $4^m,25$ de long et de $\frac{1}{4}$ de millimètre de diamètre. Ces

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXLIII, p. 195-211.

deux spirales étaient séparées par un intervalle d'environ 1 millimètre. La première était sur le circuit de la décharge d'une batterie de trois bouteilles de Leyde ayant chacune 27 décimètres carrés d'armature intérieure; ce circuit renfermait en outre un thermomètre électrique avec un fil de platine de 220 millimètres de long, et de $\frac{1}{8}$ de millimètre de diamètre. La seconde spirale était mise en communication avec un second thermomètre métallique, dont le fil de platine avait 521 millimètres de long, et le même diamètre que le précédent; le circuit était fermé par deux fils de cuivre de 1 millimètre, recouverts de caoutchouc, entre lesquels on pouvait intercaler diverses longueurs d'un fil de platine de $\frac{1}{8}$ de millimètre de diamètre, fixé en zigzag sur une planche. Cette expérience a donné les résultats suivants :

| Longueur du fil de platine intercalé dans le circuit induit. | Intensité. Courant principal. | | Intensité. Courant induit. | |
|---|---|---|---|---|
| 0.... | | 100 | | 100 |
| $0^m,635$ = 1.... | | 76 | | 71 |
| 2 ... | | 67 | | 53 |
| 4.... | minimum | 62 | | 34 |
| 8.... | | 67 | | 18 |
| 16.... | | 74 | | 7,9 |
| 32.... | | 91 | environ | 2,6 |
| 64.... | | 104 | | » |
| Circuit ouvert... | | 144 | | 0 |

On voit donc que, si la résistance du circuit induit augmente, le courant induit diminue d'une manière continue, mais que le courant inducteur diminue seulement jusqu'à un certain minimum pour reprendre ensuite une marche ascendante.

2° *Influence de deux courants induits sur le courant principal.* — Trois fils de cuivre de $17^m,25$ étaient enroulés sur un large cylindre en bois, et formaient trois spirales cylindriques voisines A, B et C, dont les deux premières

communiquaient avec des thermomètres électriques. Les expériences ici sont beaucoup moins nettes; j'en rapporterai seulement une.

Le courant principal ou inducteur qui traversait la spirale A avait une intensité égale à

100 lorsque les spirales B et C étaient ouvertes,
99 lorsque la spirale C était fermée,
46 lorsque la spirale B était fermée,
86 lorsque les deux spirales B et C étaient fermées.

D'autre part, le courant induit dans B était réduit aux 38 centièmes de sa valeur par la fermeture de la spirale C.

Ces résultats indiquent des réactions compliquées analogues à celles que produisent les inductions d'ordre supérieur, ou les diaphragmes, sur la tension de l'extra-courant de la pile.

3° *Influence de deux courants induits l'un sur l'autre.* — Cette partie du travail de M. Riess est, à mon avis, la plus intéressante.

La décharge de la batterie traversait deux spirales plates éloignées l'une de l'autre. En présence de chacune d'elles se trouvait, à 2 millimètres de distance, une autre spirale plate qui recevait l'induction. Ces deux spirales induites communiquaient, par de longs fils de cuivre, avec deux spirales cylindriques voisines, enroulées sur un gros cylindre en bois. Un thermomètre métallique intercalé dans l'un des circuits mesurait l'intensité du courant induit, et on la déterminait dans trois cas.

Lorsque le courant induit est seul, le circuit voisin étant ouvert, son intensité est égale à 100.

Lorsque la seconde spirale induite est traversée par un courant de même sens que la première, l'intensité du courant induit est égale à 67; elle est par conséquent diminuée.

Enfin, lorsque, en changeant les communications avec la seconde spirale induite, les deux spirales enroulées sur

le cylindre sont traversées par des courants de sens contraire, l'intensité est égale à 162 et par conséquent augmentée.

Ainsi donc : *deux courants induits de même ordre qui circulent dans deux fils voisins s'affaiblissent réciproquement, quand ils sont de même sens, et se renforcent quand ils sont de sens contraires.*

Cette loi est un corollaire de celles que l'auteur a déjà formulées dans son *Traité d'Électricité* [1], et que je dois rappeler ici :

*L'intensité de la décharge électrique est modifiée par le rapprochement des diverses parties du circuit qu'elle parcourt : elle est diminuée quand ces parties sont parcourues dans le même sens, et augmentée quand elles sont parcourues par des courants de sens contraire.*

Il en est de même pour les courants induits par la décharge.

Ces résultats sont d'accord avec les expériences que M. Guillemin a fait connaître en 1866 [2] et qu'il a publiées récemment dans nos *Annales* [3].

**4. Sur la distribution de l'électricité sur le disque tournant de la machine de Holtz et sur une nouvelle construction de cette machine; par M. Th. Schwedoff, professeur à l'Université d'Odessa [4].**

Le développement de l'électricité, dans la machine de Holtz, est dû à l'influence d'un corps électrisé sur un peigne métallique qui en est séparé par un disque de verre. On a bien vite reconnu que ce disque est électrisé en sens contraire de la source ; mais l'est-il sur une seule face ou sur toutes deux à la fois ? On a fait à cette question, qui est

---

(1) *Die Lehre von der Reibungs electricität.* Berlin, 1853, t. II, p. 313 et 337.

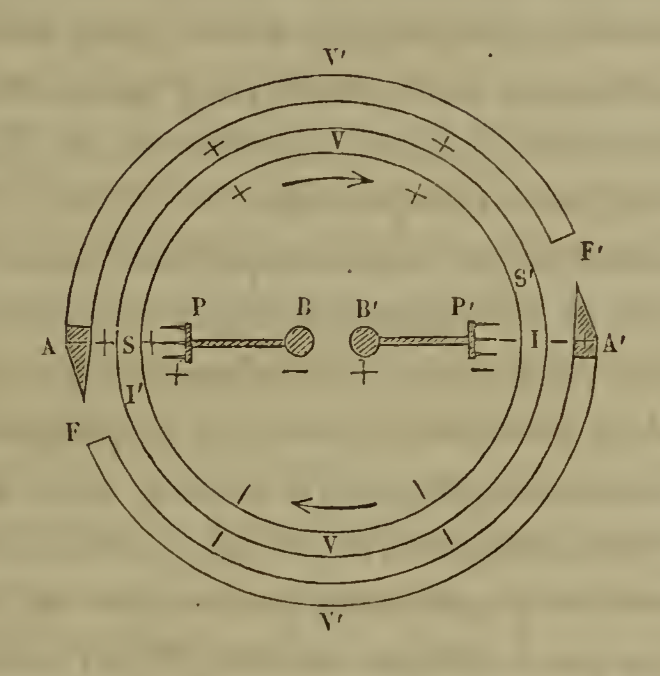
(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXII, p. 1083.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVII, p. 518.

(4) *Annales de Poggendorff*, t. CXLIV, p. 597-609.

d'une importance capitale pour la théorie de la machine de Holtz, deux réponses contradictoires. Faraday [1] affirmait que le corps isolant n'est électrisé que sur une de ses faces, celle qui regarde le peigne ; tandis que M. Riess [2] soutient qu'il est électrisé sur ses deux faces.

Reprenons, pour fixer les idées, notre figure schématique de la machine de Holtz. On y suppose que les disques de




la machine sont remplacés par deux cylindres : l'un de ces cylindres V' est fixe et porte les armatures, l'autre V tourne autour d'un axe perpendiculaire au plan de la figure ; les peignes P et P' sont placés dans l'intérieur de ce cylindre vis-à-vis des armatures A et A'. L'armature A est la source ; elle est électrisée négativement ; le peigne P, qui est vis-à-vis, est positif, et le plateau qui tourne entre les deux est positif aussi ; mais l'est-il sur les deux faces comme l'indique la figure, ou bien sur une seule, comme le dit Faraday ? Pour le savoir, M. Schwedoff a supprimé la moitié du disque fixe, ou plutôt il l'a réduit à ce qui était nécessaire pour porter l'armature, et il a étudié, avec des

(1) *Annales de Poggendorff*, t. XCVII, p. 422 ; 1856.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIII, p. 190, et t. XXIII, p. 332.

peignes auxiliaires, la distribution de l'électricité sur le disque tournant.

Que le lecteur veuille bien refaire la figure en n'y laissant d'abord que les peignes P et P′, le cylindre tournant V et l'armature A ; puis qu'il ajoute, vis-à-vis le peigne P′, de l'autre côté du cylindre V, un troisième peigne P″, et enfin que, à égale distance des peignes P et P′, vers le bas de la figure, il place deux autres peignes en regard de chaque côté du verre, l'un à l'intérieur $P_3$ et l'autre à l'extérieur $P_4$. Les expériences de M. Schwedoff seront alors faciles à comprendre.

Elles se résument en ces deux points : la machine étant en mouvement et l'armature A étant électrisée négativement, les deux peignes $P_3$ et $P_4$ donnent des étincelles ; or 1° ces étincelles persistent tant que le peigne P′ est isolé, même si P″ communique avec le sol ; 2° elles disparaissent dès que P′ communique avec le sol, quand même P″ est isolé. La première expérience prouve que le peigne P″ ne peut pas décharger le disque mobile, et par conséquent que ce disque n'est pas électrisé sur la face tournée vers l'armature A. La seconde expérience prouve que le peigne P′ peut décharger le disque mobile, et que, par conséquent, il n'est électrisé que sur la face tournée vers les peignes P et P′.

L'opinion de Faraday est donc justifiée, celle de M. Riess doit être rejetée, et le rôle qu'il attribue à l'électricité de la face intérieure du disque tournant doit être reporté à celle de la face extérieure, celle que regardent les peignes, qui seule est électrisée.

L'auteur propose ensuite une nouvelle construction de la machine de Holtz, avec cette modification essentielle que les armatures en carton sont remplacées par des peignes métalliques ; mais la figure qu'il en donne est très-compliquée, et je pense qu'il faut attendre, avant d'en parler, que l'expérience se soit prononcée sur la valeur de ces nouvelles machines.

### 5. Sur les lois de la formation des figures de Lichtemberg; par M. W. de Bezold [1].

Malgré les travaux du physicien qui les a découvertes et ceux plus récents de de Luc, Riess, Reitlinger, de Waltenhofen, la cause des figures de Lichtemberg reste inconnue; il faut se contenter d'en étudier les lois : tel est le but de ce Mémoire. La méthode employée est la même que dans les travaux précédents du même auteur [2]. Une source électrique, machine ou bouteille de Leyde, est mise en communication avec l'une des boules du micromètre à étincelles; la seconde boule communique avec une aiguille à tricoter qui descend verticalement sur la plaque isolante destinée à recevoir les figures, et dont la seconde face est armée d'une feuille d'étain. Quand la charge de la source est suffisante pour lancer l'étincelle d'une boule du micromètre à l'autre, la décharge impressionne la plaque isolante, et l'on rend cette impression visible en insufflant la poussière de minium et de soufre sur la plaque. Les figures obtenues varient de forme ou de grandeur avec les conditions dans lesquelles elles ont été fournies.

1° *Influence du mode de la décharge.* — On l'observe surtout dans les figures positives, c'est-à-dire dans celles qui sont produites par une source électrisée positivement : les figures sont toujours des étoiles dans ce cas. Ces étoiles sont régulières quand les conducteurs sont tous métalliques; elles deviennent irrégulières, quand on interpose sur le trajet de l'électricité un conducteur humide, comme si la régularité de la figure exigeait l'instantanéité de la décharge. Avec un conducteur humide, l'effet est le même que si l'on donnait à la plaque plusieurs décharges successives. La figure est aussi plus régulière

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXLIV, p. 337-363 et 526-550.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 347.

quand la plaque isolante est mince, ou quand elle communique avec le sol par son armature inférieure.

2° *Influence de la quantité et de la tension.* — Le diamètre de la figure croît avec la quantité d'électricité jusqu'à une certaine limite : ainsi la figure est plus grande quand la source est une bouteille de Leyde que quand l'électricité est prise au conducteur de la machine électrique; mais son diamètre n'augmente pas quand la bouteille est remplacée par une batterie de trois bocaux. Cette limite étant atteinte, le diamètre de la figure croît avec la distance explosive, et par conséquent avec la tension de l'électricité. La figure positive est toujours plus grande que la figure négative.

3° *Influence de l'épaisseur de la plaque isolante et de son armature.* — L'épaisseur de la plaque isolante n'a qu'une influence très-faible sur le diamètre des figures; les dimensions de l'armature n'en ont aucune, pourvu qu'elle communique avec la terre.

4° *Influence de la nature de la plaque isolante.* — Il y a lieu de distinguer ici les corps isotropes de ceux qui ne le sont pas.

Avec les premiers, les figures peuvent être plus ou moins belles, mais leur diamètre reste le même; c'est ce que l'auteur a constaté sur des plaques de verre, d'ébonite, de cire à cacheter, de cire et de verre enduit de vernis.

Avec les seconds, la figure n'est plus circulaire, mais elliptique. Sur le gypse, c'est une ellipse dont les axes sont dans le rapport de 22 à 16, le grand axe ayant la même longueur que le diamètre de la figure circulaire produite sur le verre. L'auteur n'indique pas comment sont placés les axes de l'ellipse par rapport aux axes cristallographiques; mais les expériences de M. Wiedemann ont déjà établi cette loi ; elles ont montré que les figures électriques étaient orientées comme celles de de Senarmont : l'électricité se propage plus loin dans le sens de la plus grande pro-

pagation de la chaleur et de la lumière. Il est remarquable que, d'après M. Wiedemann, ces figures elliptiques s'observent même sur le gypse vernis.

Sur le bois, les figures électriques sont encore elliptiques; mais le grand axe est perpendiculaire à la direction des fibres, et par conséquent perpendiculaire à la direction qui est, suivant M. Tyndall, celle de la plus grande propagation de la chaleur. Ces ellipses sont d'ailleurs moins allongées que celles de de Senarmont.

5° *Influence de la densité de l'air.* — Les expériences confirment la loi de Reitlinger : les dimensions des figures électriques sont en raison inverse de la densité de l'air. Elles montrent en outre que ces figures sont plus grandes sur une surface chaude que sur une surface froide.

6° *Influence du voisinage des figures simultanées.* — Si l'on produit simultanément deux figures très-rapprochées, elles se déforment dans leur partie commune; mais les déformations sont fort différentes, suivant que les figures sont positives ou négatives.

7° *Théories des figures électriques.* — L'auteur passe en revue les différentes théories proposées pour expliquer les figures de Lichtemberg, et il se range à l'opinion de Reitlinger : ces figures ne seraient autre chose que la fixation des aigrettes lumineuses que l'on aperçoit dans l'obscurité, surtout dans l'air raréfié.

8° *Mouvements des liquides produisant des figures analogues à celles de Lichtemberg.* — En employant un liquide visqueux, coloré par des particules en suspension, si l'on y fait tomber un mince filet liquide, on voit se former tout autour du point de chute une figure analogue aux figures de Lichtemberg négatives; si, au contraire, on produit une aspiration en ce point, on voit se former une étoile analogue aux figures positives. Ainsi, quand un liquide se répand sur une surface, par un mouvement centrifuge, en allant d'un point vers la périphérie, les parti-

cules en suspension se distribuent suivant des cercles; quand, au contraire, le mouvement vient de la périphérie ou qu'il est centripète, les particules se distribuent en filets formant une figure étoilée.

9° *Nouvelle hypothèse sur la formation des figures de Lichtemberg.* — On pourrait expliquer les figures de Lichtemberg en s'appuyant sur les observations précédentes : il suffirait d'admettre que l'air électrisé par la décharge est attiré par la pointe, si elle est positive, et repoussé, si elle est négative. Dans le premier cas, le mouvement de l'air étant centripète se ferait suivant des filets rayonnants vers la pointe, et ces filets, en déposant leur électricité sur la plaque isolante, donneraient l'étoile positive que la poudre de soufre colore en jaune. Dans le second cas, le mouvement de l'air étant centrifuge se ferait par ondes circulaires, et la figure négative, que le minium colore en rouge, serait un anneau. Pour avoir une étoile rouge et par conséquent négative, il faudrait donner à l'électricité négative un mouvement centripète; c'est ce que l'auteur a essayé de faire en faisant arriver la décharge négative par un anneau d'étain sur une des faces de la plaque, pendant que sur l'autre se trouve, dans l'axe de l'anneau, une pointe communiquant avec le sol. La figure de Lichtemberg sur la première face est une sorte d'étoile rouge; cependant celle que reproduit l'auteur ne rappelle que de loin la forme de l'étoile positive.

### 6. Action de l'électricité sur les veines liquides; par M. W. Beetz ([1]).

Quand un jet d'eau est lancé verticalement par un tube de verre effilé, il se divise en gouttes qui se dispersent latéralement en décrivant des paraboles de faible paramètre. Si alors on approche du jet un corps électrisé (positivement

---

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. CXLIV, nos 443-449.

ou négativement), on voit d'abord les gouttes se rassembler et former une colonne liquide ascendante : en approchant le corps électrisé, cette colonne se divise de nouveau en gouttes plus petites, qui s'échappent en décrivant de larges paraboles.

Telle est l'expérience curieuse que M. Fusch a fait connaître dans les *Mémoires de la Société de Physique de Presbourg*. Suivant cet auteur, la séparation de la veine liquide en gouttelettes tient à l'adhésion du liquide pour les bords de l'orifice ; elle n'a plus lieu quand l'orifice est graissé. L'action électrique aurait pour effet de détruire cette adhésion; mais pourquoi et comment?

M. Beetz attribue l'effet produit à l'influence électrique, qui se ferait sentir seulement sur les gouttes extérieures; le filet central, restant à l'état neutre, attire les gouttes électrisées et reconstitue la veine liquide.

### 7. Sur une toupie électrique ; par M. W. Grüel [1].

M. Holtz a fait connaître en 1867 une curieuse expérience de rotation, dont nous avons rendu compte dans ces *Annales* [2]. Cette expérience a été modifiée d'abord par M. Poggendorff, puis par M. Christiansen [3]. Voici maintenant M. Gruël, qui propose de lui donner une forme nouvelle.

Un vase en verre, de forme quelconque (bouteille, boule ou cylindre), tourne librement autour d'un axe vertical en acier. On lui présente, de chaque côté, deux peignes isolés verticaux, mis en communication, l'un avec une machine électrique, et l'autre avec le sol, ou bien tous les deux avec les deux pôles d'une machine de Holtz. Il suffirait même de mettre le corps creux simplement entre les deux pôles

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXLIV, p. 644.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIII, p. 442.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 415.

de la machine de Holtz. Si les deux peignes sont bien dans un plan diamétral, le corps creux peut tourner dans un sens ou dans l'autre, mais il lui faut une petite impulsion ; mais si les deux peignes sont un peu dissymétriques, la rotation se produit d'elle-même et toujours dans le même sens, qui est celui de la répulsion électrique. La rotation s'accélère tellement, que si le vase tournant portait une ouverture latérale, on aurait une véritable toupie ronflante électrique.

**8. Sur un phénomène singulier présenté par l'électroscope à feuilles d'or; par M. A. Forster (¹).**

On touche le bouton de l'électroscope avec un bâton de caoutchouc électrisé négativement par le frottement d'une peau de chat, puis on enlève ce bâton.

Si ensuite on approche du bouton de l'électroscope un corps électrisé négativement, par exemple le bâton de caoutchouc qui a électrisé l'instrument, on voit la diververgence des feuilles d'or diminuer.

Ce phénomène est inexplicable si l'on suppose l'électroscope chargé négativement. On peut, en effet, s'assurer qu'il a réellement été chargé positivement par son contact avec le bâton négatif, et l'on s'explique le fait de la manière suivante :

La petite quantité de fluide négatif située au point de contact peut seule se communiquer directement au bouton, tandis que toute la charge du bâton agit par influence pour attirer le fluide positif, et pour repousser le fluide négatif. Une portion de ce dernier disparaît par la déperdition. Après l'enlèvement du bâton, il reste par suite un excès de fluide positif.

---

(¹) *Carl's Repertorium*, t. VII, p. 115.

# TABLE DES MATIÈRES.

## TOME XXVIII (4e SÉRIE).

## REVUE DES TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

Par M. Bertin.

REVUE DES TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. BERTIN.

## PLANCHES.

*Pl. I, II.* — Spectres des métalloïdes.

*Pl. III.* — Détermination expérimentale de la quantité de magnétisme d'un aimant ou d'un électro-aimant rectiligne.

*Pl. IV.* — Réduction galvanique du fer.

*Pl. V.* — Flammes des gaz comprimés.

*Pl. VI.* — Éclipse du 12 décembre 1871, observée à Shoolor (Indoustan).

### *ERRATA.*

#### Tome XXVI.

Page 372, ligne 13, *au lieu de* $x+y=0^{gr},466$, *lisez* $x+y=2^{gr},466$.

#### Tome XXVII.

Page 491, ligne 23, *au lieu de* nitrate de sérum, *lisez* nitrite de cérium.
» 499, » 27, *au lieu de* 0,0027, *lisez* 0,0018.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VINGT-HUITIÈME (4e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.